

SÉRIE A, N° 2568

N° D'ORDRE : 3440

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES FAUCHERRE

ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES

1^{re} THÈSE. — SUR LA CONSTITUTION DES IONS BASIQUES MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 décembre 1952 devant la Commission d'Examen :

MM. E. DARMOIS,	<i>Président.</i>
JOB,	} <i>Examineurs.</i>
CHRÉTIEN,	
GELOSO,	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

1954

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Nom du Candidat : **FAUCHERRE**

Prénom : **JACQUES**

Date de la soutenance : **18 DÉCEMBRE 1952**

Numéro d'ordre : **SÉRIE A 2568 — N° 3440**

1

FAUCHERRE (Jacques). —
Sur la constitution des ions basiques
métalliques. — *Chartres*, Imp.
Durand, 1954, in-4°, 52 pages,
37 fig.

(*Th. Sc. Phys. Paris, 1952, Sér. A*
2568, N° 3440.)

2

FAUCHERRE (Jacques). —
Sur la constitution des ions basiques
métalliques. — *Chartres*, Imp.
Durand, 1954, in-4°, 52 pages,
37 fig.

(*Th. Sc. Phys. Paris, 1952, Sér. A*
2568, N° 3440.)

3

FAUCHERRE (Jacques). —
Sur la constitution des ions basiques
métalliques. — *Chartres*, Imp.
Durand, 1954, in-4°, 52 pages,
37 fig.

(*Th. Sc. Phys. Paris, 1952, Sér. A*
2568, N° 3440.)

4

FAUCHERRE (Jacques). —
Sur la constitution des ions basiques
métalliques. — *Chartres*, Imp.
Durand, 1954, in-4°, 52 pages,
37 fig.

(*Th. Sc. Phys. Paris, 1952, Sér. A*
2568, N° 3440.)

SÉRIE A, N° 2568

N° D'ORDRE : 3440

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES FAUCHERRE

ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES

- 1^{re} THÈSE. — SUR LA CONSTITUTION DES IONS BASIQUES MÉTALLIQUES.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 décembre 1952 devant la Commission d'Examen :

MM. E. DARMOIS,	<i>Président.</i>
JOB,	} <i>Examineurs</i>
CHRÉTIEN,	
GELOSO,	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1954

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen. M. A. CHATELET.

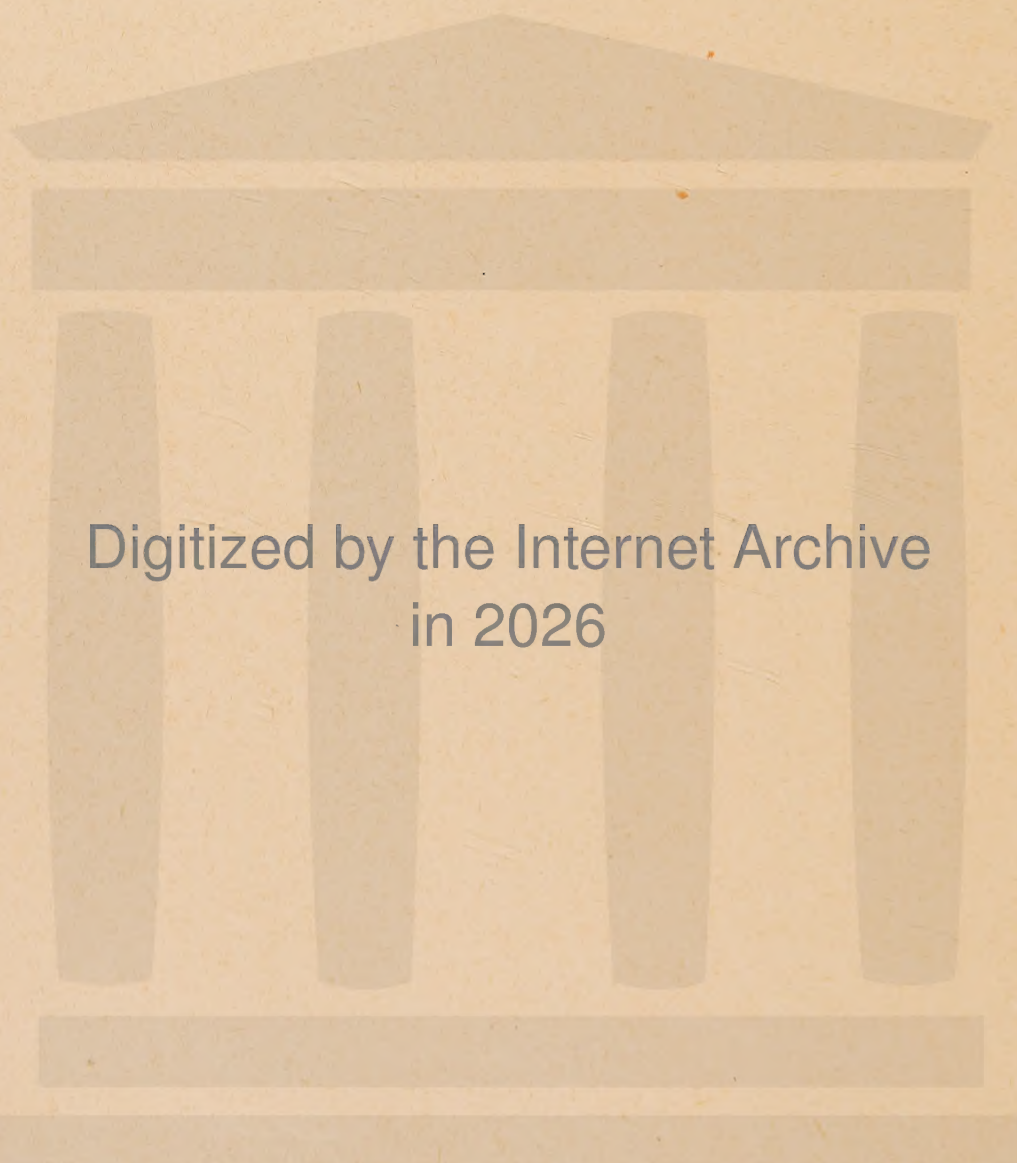
PROFESSEURS

G. JULIA..	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	FAYARD..	T Mécanique générale.
A. DENJOY..	T Théorie des fonctions.	COULOMB..	T Physique du globe.
L. LUTAUD..	T Géographie physique et géologie dynamique.	M ^{lle} COUSIN..	T Biologie animale (P.C.B.).
E. DARMOIS..	T Enseignement de physique.	CHRÉTIEN..	T Chimie Minérale.
Robert LÉVY..	T Physiologie comparée.	P. DRACH..	T Zoologie.
M ^{me} RAMART-LUCAS.	T Chimie organique.	KASTLER..	T Physique.
FOCH	T Mécanique physique et expérimentale.	CHATELET..	T Arithmétique et théorie des nombres.
PAUTHENIER..	T Électrotechnique générale.	EPHRUSSI..	T Génétique.
DE BROGLIE..	T Théories physiques.	WURMSER..	T Biologie physico-chimique.
JOB	T Chimie générale.	RIVIÈRE..	Géologie (P. C. B.).
PRENANT..	T Anatomie et Histologie comparées.	GAUTHERET..	T Biologie végétale (P.C.B.).
COMBES..	T Physiologie végétale.	LUCAS..	Physique.
GARNIER..	T Géométrie supérieure.	A. THOMAS..	T Evolution des êtres organisés.
PÈRÈS..	T Mécanique des fluides et applications.	ARNULF..	Optique appliquée.
LAUGIER..	T Physiologie générale.	MAX MORAND..	Physique.
TOUSSAINT..	T Technique aéronautique.	SOLEILLET..	Physique.
M. CURIE..	T Physique (P. C. B.).	FORTIER..	T Mécanique expérimentale des fluides.
G. RIBAUD..	T Hautes températures.	DANJON..	T Astronomie.
CHAZY..	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	FROMAGEOT..	T Chimie biologique.
GROZE..	T Physique théorique et physique céleste.	LAPORTE..	T Physique générale et radio-activité.
DUPONT..	T Théories chimiques.	JANET..	T Mathématiques générales
VALIRON..	T Calcul différentiel et calcul intégral.	PETIT..	T Biologie maritime.
BARRABÉ..	T Géologie structurale et Géologie appliquée.	QUENEY..	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
VAVON..	T Analyses et mesures chimiques	GALLIEN..	T Biologie animale (P.C.B.).
G. DARMOIS..	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	EICHORN..	Biologie végétale (P.C.B.).
Jacques BOURCART..	T Géographie physique et Géologie dynamique.	DE CUGNAC..	Biologie végétale (P.C.B.).
AUBEL..	T Chimie biologique.	M ^{lle} CAUCHOIS..	T Chimie-Physique.
M ^{me} JOLIOT-CURIE..	T Physique générale et Radioactivité.	THELLIER..	Physique du globe.
PLANTFOL..	T Botanique.	AUDUBERT..	Electrochimie.
CABANNES..	T Recherches physiques	L'HÉRITIER..	Génétique.
GRASSÉ..	T Évolution des êtres organisés.	GRIVET..	T Radio électricité.
PRÉVOST..	T Chimie organique.	PONCIN..	Mécanique des fluides.
BOULIGAND..	T Application de l'analyse à la Géométrie.	THIRY..	T Mécanique appliquée.
CHAUDRON..	T Chimie appliquée.	DUBREIL..	Mathématiques générales.
WYART..	T Minéralogie.	QUELET..	Chimie (P. C. B.).
TEISSIER..	T Zoologie.	CAGNIARD..	Géophysique appliquée.
MANGENOT..	T Biologie végétale.	CHAMPETIER..	Chimie appliquée.
P. AUGER..	T Physique quantique et relativité.	CUVILLIER..	Géologie structurale et géologie appliquée.
MONNIER..	Physiologie générale.	JUNG..	T Pétrographie.
PIVETEAU..	T Géologie	TRILLAT..	Physique (P. C. B.).
ROCARD..	T Physique.	WIEMANN..	Chimie (P. C. B.).
H. CARTAN..	T Mathématiques (É. N. supérieure).	JACQUINOT..	T Physique (P. C. B.).
SCHAEFFER..	T Physiologie des fonctions.	VASSY..	Physique de l'atmosphère.
LAFFITTE..	T Chimie générale.	DESTOUCHES..	Théories physiques
		M. PRUVOST..	T Géologie
		AMIEL..	Chimie (P. C. B.).
		HOCART..	Minéralogie.
		MACHEBŒUF..	Microbiologie.
		J.-P. MATHIEU..	Physique (P. C. B.).
		COUTEAUX..	Biologie animale (P.C.B.).
		MAY..	Biologie animale (P.C.B.).
		CHOQUET..	Calcul différentiel.
		FELDMANN..	Biologie (P. C. B.).
		GUINIER..	Physiologie (P. C. B.).
		JOST..	Biologie (P. C. B.).

Secrétaire. Ch. MONIER.



A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE...



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550412_0020

AVANT-PROPOS

Au terme de ce travail, j'exprimerai ma reconnaissance à M. le Professeur GELOSO, sous la direction duquel furent exécutées mes recherches. Je le remercie ici de la paternelle affection qu'il me prodigua pendant la durée de mon travail, de l'intérêt qu'il porta à ma situation matérielle et de la confiance dont il m'a honoré en me faisant nommer assistant au laboratoire de Travaux pratiques de chimie générale.

J'exprime ma profonde gratitude à Pierre SOUCHAY, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Rennes. Ses conseils éminents me furent particulièrement précieux. Son amitié fut pour moi un réconfort permanent.

Je tiens aussi à rappeler l'aide amicale qui me fut accordée par divers laboratoires étrangers. Je remercie en particulier M. le Professeur JOB et sa collaboratrice M^{me} VALLADAS, à la compétence desquels j'ai dû faire appel pour l'élaboration de la partie optique de ma thèse, ainsi que M. le Professeur CHAMPETIER pour l'intérêt bienveillant qu'il porta à mes travaux.

Enfin, je prie M. le Professeur DARMOIS ainsi que M. le Professeur CHRÉTIEN d'agréer l'expression de mes remerciements les plus vifs pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie du Jury de cette thèse.

Sur la constitution des ions basiques métalliques, par Jacques FAUCHERRE.

(Laboratoire d'enseignement de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris.)

INTRODUCTION

I. — GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS BASIQUES.

L'alcalinisation ménagée, en solution aqueuse, des sels de métaux lourds, donne généralement naissance à des sels de constitution complexe, produits intermédiaires entre le « sel simple » et l'hydroxyde, et, pour la plupart, peu solubles. Ce sont les « sels basiques » qui, ainsi que cette dénomination le laisse supposer, renferment un rapport anion/cation inférieur à celui du sel neutre.

Les sels basiques sont connus et employés depuis fort longtemps par les chimistes, à tel point que certains de ces sels sont aujourd'hui d'un usage courant. Les exemples sont nombreux : la « bouillie bordelaise » utilisée dans le traitement du mildew de la vigne, les ciments spéciaux à base d'oxychlorure de magnésium, les sulfates basiques de chrome solubles employés en tannerie, le sous nitrate de bismuth, l'« eau blanche », le kermès des pharmaciens, la céruse, le « verdet », utilisés en peinture, etc...

L'étude des sels basiques fut l'objet de publications très nombreuses et, s'il existe encore de fréquentes discordances dans les conclusions des chercheurs, cela tient surtout à la variété des méthodes utilisées, dont aucune, prise individuellement, ne peut constituer un mode d'investigation suffisant. Le processus de formation des sels basiques, leur constitution, leur structure, les équilibres solide-solution souvent compliqués, leur domaine de stabilité, l'influence des conditions opératoires : température, concentration des réactifs, évolution des solutions avec le temps, concentration des sels neutres chimiquement indifférents, etc... sont autant de facteurs dont il importe de discerner le mode d'action. C'est pourquoi l'étude de ces sels doit faire appel à des méthodes physiques et chimiques multiples, afin d'obtenir par recoupement quelque certitude dans les conclusions.

D'une manière générale, trois thèses, fort contradictoires, furent soutenues sur la constitution de ces sels :

1^{re} THÈSE

Les sels basiques sont des composés bien définis, bien cristallisés, de structure spécifique.

Nombre de ces sels ont été décrits : ainsi, G. CHAMPETIER (19) par la méthode des diagrammes X, O. BINDER (5) utilisant la méthode des « restes » et celle des isothermes de solubilité, GELOSO-DESCHAMPS (43, 44) par potentiométrie et conductimétrie, démontrèrent que le sulfate tétracuvrique SO_4Cu , $3\text{Cu}(\text{OH})_2$ très peu soluble, était un composé parfaitement défini.

2^e THÈSE

Les sels basiques sont des composés possédant le réseau cristallin de l'hydroxyde avec substitution partielle des groupements OH par l'anion, soit de façon organisée, soit de façon incohérente.

C'est la thèse de FEITKNECHT (36, 37, 38, 39) qui étudia de nombreux sels basiques, très peu solubles, aux rayons X. Cet auteur démontra que, si les sels du premier type existent, ceux de ce type sont fréquents chez les sels très basiques, aux approches de la formation stoechiométrique

de l'hydroxyde. Signalons que les conclusions de FEITKNECHT ont été en général confirmées par HAYEK (53, 54, 55).

3^e THÈSE

Les sels basiques ne sont pas des composés définis, mais des micelles colloïdales d'hydroxydes adsorbant plus ou moins les anions du milieu dans lequel elles sont nées.

Citons, par exemple, les travaux de M. QUINTIN (90) et de ses collaborateurs (25) sur les nitrates basiques de cadmium.

La confrontation de ces trois thèses revêt un caractère particulièrement démonstratif dans le cas des sulfates basiques de zinc par exemple. Si, d'une part, BRITTON (11), KOLTHOFF et KAMEDA (67), FEITKNECHT (38, 39), BARUN CHANDRA HALDAR (1), ont démontré l'existence d'un sel basique du premier type SO_4Zn , $3\text{Zn}(\text{OH})_2$, $x\text{H}_2\text{O}$, si HEUBEL (58), PORTAL (86) et PICKERING (84) décelèrent la formation d'un autre sel plus basique du même type SO_4Zn , $4\text{Zn}(\text{OH})_2$, $x\text{H}_2\text{O}$, FEITKNECHT (38) d'autre part révéla qu'il existait aussi des sels très basiques du deuxième type, alors que DE MENDE (25) soutint qu'il ne se formait pas de sels basiques, et que le processus était du type III.

Du point de vue analytique, il nous a paru possible de réaliser une certaine synthèse de ces positions contradictoires. Nous proposons les deux critères suivants sur lesquels nous baserons notre classification : *les uns sont très peu solubles et n'émettent pas d'ions basiques correspondants en solution, les autres sont assez ou très solubles, et libèrent en phase aqueuse des ions basiques de constitution bien définie dépendant de celle du solide (*)*.

A. — Sels basiques très peu solubles.

Ce sont le plus souvent des sels très basiques. Ils sont du « type FEITKNECHT » : structure de l'hydroxyde avec substitution partielle des groupes OH par des anions, cette substitution pouvant se faire d'une manière assez capricieuse. En général, la constitution de ces sels évolue par vieillissement au sein des eaux-mères, et certains tendent à la longue à donner des composés solides dont la position des groupements constituants dans la maille cristalline finit par atteindre une certaine symétrie (**).

(*) Une telle distinction peut paraître a priori assez sommaire, Elle correspond cependant très exactement à la différence fondamentale des formes de dissociation ionique des deux espèces, à savoir : existence ou pas d'ions basiques en solution. Ainsi, dans le cas des sels basiques de plomb, le premier perchlorate basique est très soluble, le nitrate beaucoup moins et le chlorure très peu. Les deux premiers correspondent à la deuxième catégorie alors que le troisième serait de la première espèce.

(**) Ainsi, FEITKNECHT (39) montra que les diagrammes Debye-Scherrer des sels basiques de zinc présentent une grande analogie avec celui de l'hydroxyde. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ possède un réseau hexagonal avec 1 M par maille. Ce sont des couches de molécules géantes, les atomes de métal étant arrangés sur un plan suivant un mode hexagonal. Sur deux couches, de part et d'autre, se trouvent les radicaux OH arrangés de la même façon. Le même arrangement existe dans les sels basiques : couches alternées d'hydroxydes et de sels neutres, par exemple, pour le sel Cl_2Zn , $4\text{Zn}(\text{OH})_2$, une couche sur cinq est remplacée par le sel neutre. Les autres sels moins basiques ont aussi un réseau hexagonal.

Dans une telle situation, il semble superflu de parler de la constitution des ions basiques en équilibre avec le solide, car s'ils étaient susceptibles d'exister, leur dilution serait telle, du fait de la grande insolubilité du sel correspondant, qu'ils seraient immédiatement dissociés en leur composant : ions simples et ions hydroxyles. Ainsi, GELOSO-DESCHAMPS (43) ont pu établir la théorie complète, en parfait accord avec l'expérience, de la précipitation des sels basiques de cuivre très peu solubles, théorie basée sur la dissociation de ces sels en ions simples et non pas en ions basiques. On conçoit qu'il ne sera pas possible d'appliquer une telle théorie aux sels basiques de la deuxième catégorie.

Étant donné que le remplacement des groupes OH par les anions ne suit pas toujours de loi stoechiométrique exacte, il est à prévoir que la composition de ces sels sera fortement influencée par les anions du sel indifférent présent en solution. En effet, en admettant que l'équilibre solide-solution soit réalisé, ce qui est rarement le cas, en raison de la grande insolubilité de ces sels, la proportion d'anions pénétrant dans le réseau cristallin de l'insoluble doit dépendre de la concentration de celui-ci dans la liqueur surnageante lorsqu'il a été introduit à l'état de sel indifférent, ce qui explique que la composition de cette catégorie de sels basiques ne soit pas constante, et qu'en particulier, la position des accidents des courbes de titrage potentiométriques, conductimétriques ou autres, soit fortement influencée par la composition du milieu. Ce phénomène a déjà été souligné par HEUBEL (57), QUINTIN (90), BYE (12) et (13), et GELOSO-DESCHAMPS (43), qui démontrèrent que les points singuliers des courbes de titrage du sel simple ne correspondent pas nécessairement à la composition chimique des sels basiques précipités.

Ainsi, nous avons montré avec M. GELOSO (44) que les courbes de titrage du nitrate de plomb à l'électrode de verre et au polarographe manifestent plusieurs sauts de potentiel brusques, dont le second (correspondant à 1,5 équivalent d'alcali par atome de plomb) se trouve déplacé dans le sens de la formation d'un sel moins basique lorsqu'on fait croître la concentration de l'anion par addition de NO_3K . P. DESCHAMPS et B. CHARRETON (28) observèrent un phénomène identique dans le cas du chlorure de plomb.

B. — Sels basiques solubles ou assez solubles.

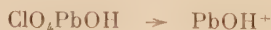
On a constaté depuis longtemps que l'alcalinisation ménagée de certains sels ne donnait pas lieu à précipitation. Les solutions obtenues sont parfaitement claires et non colloïdales. Il nous faut donc bien admettre l'existence d'ions basiques en solution.

Il est possible par exemple d'ajouter une molécule de soude par molécule de perchlorate de plomb sans obtenir de précipité. Il s'est formé un perchlorate basique de plomb soluble.

De même qu'à un sel de plomb soluble tel que le perchlorate correspondent en solution des ions Pb^{++} :



de même il est logique de penser qu'au perchlorate basique soluble précédent correspondent en solution des ions basiques PbOH^+ :



La même opération, effectuée sur le nitrate de plomb aurait donné naissance, dès les premières traces d'alcali, à un précipité de nitrate basique, beaucoup moins soluble que le perchlorate. Le sel engendré se formule suivant la notation dualistique $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, ou bien plus simplement NO_3PbOH . Nous avons montré (31) par des

mesures de produit de solubilité, que ce sel, comme le perchlorate, est en équilibre en solution avec des ions basiques et non pas avec des ions simples comme c'est le cas pour les sels basiques du type FEITKNECHT :



On comprend ainsi pourquoi nous avons classé dans la deuxième catégorie un certain nombre de sels basiques peu solubles. Ils peuvent être en effet considérés comme des sels de faible solubilité libérant en solution des cations basiques complexes, au même titre que le sulfate de plomb correspond en solution à des cations Pb^{++} . Par ailleurs, ces sels basiques solubles correspondent à de véritables espèces chimiques puisqu'on a souvent pu les isoler très bien cristallisés dans un système cristallin spécifique, différent de celui de l'hydroxyde (*). C'est à cette seconde catégorie de sels basiques que nous nous sommes intéressés.

Contrairement aux sels basiques du type FEITKNECHT, la littérature est fort peu abondante sur les sels de la deuxième catégorie : ceci tient à ce que le phénomène est plus rare, (mais non moins important). Des recherches récentes ont prouvé que ces sels basiques étaient bien définis, et que la structure des ions correspondants n'était pas simple. Ces ions possèdent en effet plusieurs atomes métalliques reliés les uns aux autres, soit par des radicaux hydroxyles, soit par des ponts oxygène.

C'est à JANDER et son école, dont les travaux débutent vers 1930, que sont dus les premiers essais de quelque envergure pour démontrer le caractère polynucléaire de certains de ces ions, et l'indéniable utilité de l'étude de l'état des ions en équilibre avec la phase solide. On se réfèrera surtout aux travaux de P. SOUCHAY et de ses collaborateurs (98, 99, 100, 101), qui effectuèrent plus récemment une synthèse substantielle des connaissances acquises jusqu'à ce jour dans ce domaine, tout en y apportant une contribution personnelle déterminante.

Depuis les travaux de JANDER (**), de tels ions ont été appelés « ions condensés ». Cette terminologie, si suggestive, rappelle bien que ces ions résultent de la condensation d'ions métalliques plus simples. Ils peuvent être considérés à la fois comme des « ions basiques » rappelant par là qu'ils résultent de l'alcalinisation de sels « neutres », et comme des « ions complexes », ce qui engendre la notion d'un *édifice ionique stable aux propriétés spécifiques*. Il est évident que ces deux notions ne sont pas contradictoires. Ce caractère complexe est nettement mis en évidence par les travaux de LOTTERMOSER-SCHMIED (75), par exemple, qui démontrèrent que le premier ion basique de chrome est tellement stable, qu'il ne redonne plus, par acidification, l'ion Cr^{+++} simple.

D'ailleurs, dans le cas de sels basiques de formules compliquées, cette notion de condensation devient une évidence. En effet, pour un sel basique bien défini, dont le rapport $[\text{métal}]/[\text{OH}]$ est fractionnaire, on est bien obligé d'admettre une structure condensée des ions correspondants. Ainsi, nous avons montré l'existence d'un perchlorate basique de bismuth dont le rapport $\frac{\text{Bi}}{\text{OH}} = 2,5$

Il est clair qu'un tel rapport ne peut être compatible avec la présence d'un seul atome de bismuth par ion.

Si les deux catégories de sels basiques proposées plus haut paraissent, au premier abord, bien différenciées, il existe pourtant entre elles un certain lien. Il est probable, en effet, que la dissociation des ions basiques condensés doit s'effectuer, au cours de la dilution, en deux étapes successives :

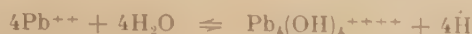
(*) Ainsi nous avons pu faire cristalliser le sel basique ClO_4PbOH , et démontrer que, contrairement aux affirmations de WILLARD-KASSNER (121), ce sel était parfaitement défini.

(**) Voir dans la publication de P. SOUCHAY (98) les références bibliographiques des travaux de cet auteur.

1^{er} STADE

ion polycondensé $\rightarrow$ ion monomère.

Ainsi, nous avons montré, avec M. GELOSO (46, 57), lors de nos recherches sur la constitution des ions basiques qui prennent naissance au cours de l'hydrolyse du nitrate de plomb, que, pour une concentration suffisamment forte en atomes Pb, il y a, parmi les ions issus de l'hydrolyse, prédominance des ions basiques tétracondensés suivant le schéma :

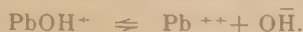


alors que pour une concentration plus faible, les ions monomères dominent :

2^e STADE

ion monomère $\rightarrow$ ions simples.

Il est logique de penser que si les ions basiques condensés du plomb se transforment par dilution en ions monomères, ces derniers se dissocieront à leur tour pour une très forte dilution en ions simples correspondants, soit :



La dissociation en ions simples Cu^{++} , OH^- , et SO_4^{--} des sulfates basiques de cuivre, dont la théorie fut établie par GELOSO-DESCHAMPS (43), atteste de la véracité cette hypothèse. Il s'agit ici de sels basiques très peu solubles de la première espèce, en équilibre en solution avec des ions basiques à une dilution tellement grande, qu'ils sont pratiquement dissociés en leurs ions simples correspondants.

Longtemps, le travail des chimistes consista à déterminer par l'analyse les proportions des cation, anion, ion hydroxyle et eau contenus dans un sel basique pris à l'état solide. Souvent, les sels basiques étudiés étaient mal définis, ou bien très voisins de constitution et, l'imprécision des méthodes d'analyse aidant, il n'est pas étonnant que la littérature se trouve encombrée d'un nombre déconcertant d'espèces d'existence douteuse et de composition insolite. Ainsi J. HEUBEL (57) signale qu'il n'a pas trouvé moins de neuf sulfates basiques de fer différents dans la littérature.

À l'heure actuelle, nos procédés d'investigation nous

permettent de déterminer, non seulement la composition du solide, mais celle de la solution et particulièrement l'état des ions, leur formule, leur valence et leur degré de condensation. Si cette connaissance présente un intérêt tout particulier en elle-même, il faut y ajouter qu'elle constitue un stade indispensable pour éclaircir la nature des sels basiques peu solubles.

II. — BUT DES TRAVAUX ENTREPRIS.

Il semble donc que, par alcalinisation de certains sels de métaux lourds, on puisse obtenir avant l'hydroxyde, terme ultime de l'opération, un ou plusieurs sels basiques, auxquels correspondent en solution des ions basiques.

Pour mettre ces derniers en évidence, il fallait choisir des systèmes dans lesquels les sels basiques issus de l'alcalinisation soient solubles : c'est le cas d'un certain nombre de nitrates et perchlorates de métaux lourds. Il fallait aussi que l'anion correspondant jouisse de la propriété de ne former que très rarement des complexes, ce qui aurait singulièrement compliqué le problème. C'est aussi le cas des anions à grand rayon ionique que sont les nitrates et surtout les perchlorates.

Il s'agissait d'abord de savoir si l'alcalinisation ménagée de certains sels de métaux lourds donne bien naissance à des ions complexes basiques bien définis.

Il s'agissait ensuite de savoir quels étaient la constitution et le degré de condensation de ces ions, le mécanisme de formation, le domaine de stabilité et les équilibres auxquels ils prennent part.

Il s'agissait enfin de savoir si le passage de l'ion simple à l'hydroxyde se fait par l'intermédiaire d'un seul ion basique ou de plusieurs et, dans ce dernier cas, de préciser s'il y a augmentation quasi-continue du degré de condensation, ou bien passage par étapes successives.

Exemple : Nous avons montré qu'au delà de l'ion basique tétracondensé $\text{Pb}_4\text{O}_2^{++++}$ se forme, suivant un processus rigoureusement discontinu, un second ion basique plus condensé, de formule et de condensation définies, alors que dans le cas du chrome le processus hydrolytique est tout-à-fait différent : au delà de l'ion $\text{Cr}_2\text{O}^{++++}$ qui paraît bien défini (32), la condensation des particules croît régulièrement, sans discontinuité jusqu'à l'apparition d'un colloïde (93). Une étude toute récente, par mesure de coefficient de partage, de CORNICK-REAS (22) conclut au même processus lorsqu'on s'adresse aux perchlorates basiques de zirconium.

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES UTILISÉES

Les ions basiques étant de véritables « complexes » métalliques, il était logique d'entrevoir leur étude à travers les techniques utilisées en général pour la détermination de la structure et de la stabilité des complexes. Un choix sera nécessaire, parmi toutes ces méthodes, car un certain nombre d'entre elles ne s'adapte pas au cas précis des ions basiques, soit parce qu'ils sont peu stables, soit parce qu'ils manquent de propriétés spécifiques suffisantes.

Puisque les ions basiques sont « condensés », il nous fallait en premier lieu rechercher des méthodes de calcul donnant rapidement une relation entre ce degré de condensation et certaines grandeurs mesurables, abaissement cryoscopique ou variation du pH par exemple. Les techniques préconisées jusqu'ici donnent le plus souvent des relations où ces grandeurs mesurables sont fonction, non pas directement du degré de condensation n , mais, comme on le verra par la suite, de $1/n$. C'est ce qui explique l'indétermination à laquelle on est le plus souvent condamné lorsque n , c'est-à-dire le nombre d'atomes métalliques par ion basique, est supérieur à 5 ou 6.

JANDER, qui le premier mit en évidence la généralité des phénomènes de condensation ionique, utilisa des mesures de constantes de diffusion pour déterminer n . Dans une critique circonstanciée de cette méthode (98), SOUCHAY montra que si qualitativement elle pouvait fournir des renseignements fort utiles, quantitativement elle ne donnait qu'un ordre de grandeur approximatif. JANDER remarqua d'autre part que fréquemment les ions condensés absorbent la lumière dans un domaine de longueur d'onde différent de celui des ions simples. Il paraît donc possible, par un tel procédé, de déterminer la proportion des deux ions et même leur constitution. SOUCHAY et PESCHANSKY (100) exploitèrent cette idée, et conclurent que si la précision de cette méthode était très relative, elle conservait tout de même sa valeur dans le cas où d'autres méthodes plus précises échouent (*).

SOUCHAY (99, 101) et nous-même avec R. SCHAAL (32) avons constaté que les méthodes de choix pour la détermination de la constitution et du degré de condensation de ces complexes particuliers que sont les ions basiques étaient la cryoscopie et la potentiométrie. Ce sera donc sur des considérations théoriques afférentes à ces deux méthodes que nous nous étendrons tout spécialement, réservant l'emploi des autres méthodes à des fins de recoupement.

I. — CRYOSCOPIE EN MILIEU SALIN.

A. — Principe et conventions d'écriture.

E. DARMOIS et son école (24) montrèrent les premiers vers 1935 que les lois de Raoult, valables pour les non électrolytes purs, s'appliquaient en milieu salin dans des conditions bien définies : soit au point de transition d'un hydrate salin (Ex. SO_4Na_2 — $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en solution saturée), soit au point de fusion des sels hydratés [Ex. $\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (29)], soit dans les eutectiques [Ex. eutectique glace- NO_3K (80)], cela à la seule condition que le sel dissous ait un ion commun avec le sel concentré utilisé comme solvant. Ainsi dans l'eutectique glace- NO_3K , le sel dissous doit être un nitrate ou un sel de potassium.

(*) Gas par ex. où la concentration des ions H^+ n'est pas négligeable devant celle des ions complexes.

Dans de tels milieux, la relation de Raoult reste valable :

$$K = \frac{\Delta t}{c}$$

où c = la concentration de ce dernier en molécule-gramme pour 100 g de solvant, et t = l'abaissement de température.

Lors du titrage par la soude d'un sel de cation lourd susceptible de donner naissance à un sel basique soluble, la cryoscopie nous renseignera à chaque époque du titrage sur le nombre de particules existant en solution, ce qui revient à déterminer le degré de condensation des ions basiques engendrés.

Exemple : Si on ajoute un équivalent de soude par molécule de perchlorate de glucinium, on obtient un perchlorate basique soluble : $\text{ClO}_4(\text{GHO})$. Soit :

x = le nombre de molécules de soude ajoutées par molécule de $(\text{ClO}_4)_2\text{Gl}$

c = la concentration en atome métallique caractéristique (Gl)

N = la concentration totale des particules en solution. L'étude cryoscopique de ce système dans l'eutectique ClO_4NH_4 -glace (ion commun : ClO_4^-) donne une courbe $\frac{N}{c} = f(x)$ qui présente une cassure nette pour $x = 1$ (formation stoechiométrique du premier sel basique).

Au début du titrage, pour $x = 0$, $N = c$ puisque les ions Gl^{++} simples ne sont pas condensés. Pour $x = 1$, l'abaissement moléculaire est le quart de l'abaissement à l'origine. D'où $\frac{N}{c} = \frac{1}{4}$. L'ion basique formé GHO^+ contient donc 4 atomes de glucinium, il est tétracondensé et se formule : $\text{Gl}_4(\text{OH})^{++++}$.

On voit donc que, d'une manière générale, il y aura formation d'ions condensés lorsque $\frac{N}{c} > 1$, et $\frac{N}{c}$ sera d'autant plus petit que la condensation moyenne sera plus importante.

B. — Avantages et inconvénients de la méthode cryoscopique.

En solution aqueuse, lorsque la concentration d'un sel pur augmente, le facteur d'activité décroît très vite autrement dit l'abaissement moléculaire d'un sel s'éloigne très rapidement de sa valeur à l'origine K_0 . On s'explique donc les difficultés de la méthode classique (mesures cryoscopiques dans l'eau) pour la détermination de K_0 .

Si le solvant est un hydrate salin, ces variations sont fortement réduites : la force ionique du milieu est très élevée du fait de la forte concentration de celui-ci et les variations du coefficient d'activité du sel dissous dans cet hydrate seront négligeables lorsque sa concentration c variera. Il s'ensuit que K variera peu avec c et les courbes $K = f(c)$ seront le plus souvent des droites peu inclinées et en conséquence, d'extrapolation facile, pour la détermination de K_0 .

De toutes les méthodes d'investigation de l'état des ions en solution, la cryoscopie est probablement la plus précise et la plus fidèle. La technique est facile et rapide. Son emploi a permis d'élucider un certain nombre de problèmes assez compliqués. Citons à titre d'exemple la détermination au point de transition du sulfate de sodium décahydraté de la constitution, zones de stabilité et processus de dégradation des phospho-molybdates, que nous avons effectuée en collaboration avec P. SOUCHAY (102).

Malheureusement, la cryoscopie en milieu salin n'est pas

d'un emploi général. Nombreuses sont les perturbations : phénomènes de précipitation à basse température, abaissements non reproductibles, hydrolyse trop forte (*) etc... C'est alors que les autres méthodes d'investigation, et en tout premier lieu la potentiométrie, auront à jouer leur rôle.

C. — Technique.

Nos recherches portant le plus souvent sur des perchlorates basiques de métaux lourds, nous avons opéré dans l'eutectique ClO_4NH_4 -glace, qui n'avait jamais été étudié. En raison de la solubilité relativement faible de ce sel (environ 1 M) et, par voie de conséquence, de la constance seulement approximative de la force ionique, nous avons été obligé de prendre certaines précautions dont nous parlerons plus loin.

On trouvera dans la thèse de J. BYE (14) la description de la technique que nous avons utilisée ainsi qu'une discussion circonstanciée sur les causes d'erreurs de mesures. Signalons simplement que le thermomètre que nous avons employé est du type BEACKMANN, et qu'il permet d'apprécier le 1/400^e de degré.

Le point d'eutectie du mélange ClO_4NH_4 -glace est de — 29,63. Afin de vérifier expérimentalement le crédit que l'on pouvait accorder à ce solvant, nous avons mesuré l'abaissement moléculaire de deux sels bien définis : le perchlorate de baryum et le perchlorate mercureux. Ce dernier émet en solution des ions Hg_2^{++} (SCHILLOW (95) par mesure de nombre de transport et POPOFF-RIDDICK-WIRTH-DOOGH (85) par potentiométrie au moyen de la pente des courbes de dilution) alors que les ions Ba^{++} sont monomères. Il est donc à prévoir que la valeur de K_0 de $(\text{ClO}_4)_2\text{Ba}$ sera le double de celle de $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ puisque, à concentration égale le nombre des particules de Hg_2^{++} est la moitié du nombre des particules de Ba^{++} .

Les valeurs de l'abaissement Δ en fonction de c se rangent sur deux droites. La relation de Raoult permet de déterminer l'abaissement moléculaire pour chaque valeur de c .

Exemple : La valeur de Δ pour une solution de 0,2 M $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ (*), (6 g dans 100 g de solvant) est 0,27 d'où :

$$K = \frac{0,27}{0,02} = 13,5.$$

On trouvera figure 8 la courbe exprimant la fonction $K = f(c)$ pour $(\text{ClO}_4)_2\text{Ba}$ et $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$. On remarque que la courbe relative à $(\text{ClO}_4)_2\text{Ba}$ s'infléchit au delà de $c = 0,2$. Il se produit ici un phénomène analogue à celui que l'on observe au cours d'une cryoscopie classique dans l'eau pure : au delà de cette valeur de c , la force ionique varie, car la concentration de l'ion Ba^{++} n'est plus négligeable devant celle de ClO_4NH_4 , du fait de la trop faible solubilité de ce dernier (*). L'extrapolation à l'origine pour la détermination de K_0 peut pourtant se faire sans erreur notable.

Les valeurs de K_0 ainsi mesurées sont :

$$\begin{aligned} \text{pour } (\text{ClO}_4)_2\text{Ba} : K_0 &= 27, \\ \text{pour } (\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2 : K_0 &= 13,5. \end{aligned}$$

La valeur de l'abaissement moléculaire à l'origine des

(*) La concentration des ions H^+ n'est plus négligeable devant celle des ions complexes étudiés et, l'abaissement dépendant du nombre de particules en solution, ne sera plus fonction de la concentration de ces ions mais de la somme $[\bar{n}] + [\text{ion complexe}]$. Tout calcul est alors impossible.

(*) $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ est préparé par dissolution de 54 g d. HgO dans 50 cm³ de ClO_4H 10N. Agitation 24 h avec 50 g de Hg métallique. Tout le métal est dissous et on ramène à 500 cm³ pour obtenir une solution 1M en $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$.

(**) La courbe relative à $(\text{ClO}_4)_2\text{Hg}_2$ ne s'infléchit qu'au delà de $c = 0,4$ valeur double de celle de $(\text{ClO}_4)_2\text{Ba}$. Le nombre de particules, à concentration égale, est en effet deux fois plus petit dans le cas du mercure.

ions Hg_2^{++} est donc la moitié de celle des ions Ba^{++} . Les ions mercureux sont bien bicondenses, et réciproquement, l'emploi du perchlorate d'ammonium comme solvant cryoscopique est validé.

Nous verrons plus loin le parti que l'on peut tirer des titrages cryoscopiques dans ce solvant.

II. — SPECTROPHOTOMÉTRIE.

La détermination du degré de condensation ionique par voie cryoscopique ou potentiométrique ne présente plus aucune rigueur lorsque les sels étudiés sont fortement hydrolysés. Les sels de bismuth ou de zirconium par exemple sont tellement hydrolysés que la concentration des ions H en solution atteint un ordre de grandeur approximativement équivalent à celle du cation complexe actif.

Il n'est plus possible alors de négliger H devant la concentration de l'ion basique étudié, condition nécessaire à l'application des lois propres aux deux techniques précédentes. Il faut alors faire appel à une méthode permettant de déterminer d'une manière indépendante la concentration du cation basique condensé.

JANDER-JAHR (60, 61) furent les premiers à remarquer que le processus d'aggrégation ionique s'accompagnait généralement dans l'ultra-violet d'un déplacement parfois considérable de l'absorption optique vers le visible. (Nous avons constaté par exemple que le perchlorate basique de plomb absorbe beaucoup plus que le perchlorate simple correspondant) (33).

Ces méthodes optiques sont utiles à deux fins :

a) Prouver l'unicité des ions basiques, au moins dans certains domaines. En effet si, au cours d'un titrage, il n'y a coexistence que de deux espèces d'ions en solution (l'ion simple et l'ion basique), les courbes donnant à tout moment le coefficient d'absorption du mélange des deux ions doivent être intermédiaires entre les courbes relatives à l'ion simple et à l'ion basique. On déterminera donc par spectrophotométrie la courbe d'absorption du sel pur ($x = 0$), celle du sel basique soluble ($x = 1$), et celles relatives à différentes époques de titrage, en traçant en fonction de la longueur d'ondes λ exprimée en millimicrons, les valeurs, pour chaque époque x , du coefficient d'absorption k_i :

$$k_i = \frac{1}{cd} \log \frac{i_0}{i} \quad [1]$$

où c = concentration de l'ion actif en atomes gramme/litre.

d = épaisseur de la cuve en centimètres.

i_0 et i = intensités incidentes et transmises.

Soit k_i le coefficient d'absorption d'un mélange intermédiaire compris entre $x = 0$ et $x = 1$;

k_s le coefficient d'absorption de l'ion simple ($x = 0$);

k_c le coefficient d'absorption de l'ion basique condensé ($x = 1$).

Si l'ion basique condensé est unique, nous aurons, pour chaque valeur de λ , la relation :

$$k_i = k_c x + k_s (1 - x) \quad [2]$$

En toute rigueur, x devrait désigner la proportion d'ions basiques par rapport aux ions simples. Il faut donc supposer que le complexe basique est suffisamment stable pour que cette proportion soit égale au degré de neutralisation x de l'ion simple.

La relation [2] permet de calculer k_c pour différentes valeurs de k_i à différentes longueurs d'onde bien déterminées. Si k_c reste constant, on sera en droit de conclure au caractère unique de l'ion basique engendré.

b) Mesurer à chaque instant la concentration de l'ion basique formé, et déterminer ainsi le degré de condensation

par application de la loi d'action de masse. Les calculs peuvent être simplifiés si on opère dans une région où l'absorption de l'ion simple est négligeable devant celle de l'ion basique. On calculera alors sans correction la teneur de ce dernier pour une longueur d'onde bien déterminée (*).

Nous avons opéré avec un spectrographe Hilger et un photomètre Zeiss (**). La technique sera décrite au chapitre II, parag. III A.

III. — POTENTIOMÉTRIE.

Pendant longtemps, les courbes de titrage potentiométrique furent utilisées dans l'unique but de déterminer la position des points d'équivalence et la « force » des différents acides ou bases par la mesure du pK (pH de demie neutralisation).

A l'heure actuelle, la précision des mesures potentiométriques ayant beaucoup progressé, cette méthode peut nous apporter d'autres renseignements. C'est J. BYE (15) en 1942 qui le premier comprit le parti que l'on pouvait tirer de ces perfectionnements techniques.

Soit en effet la courbe de neutralisation d'un acide quelconque, tel que PO_4H_2^- par exemple, donnant le pH en fonction de x , degré de neutralisation en molécules de soude ajoutées par molécule de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ (fig. 1). Si le

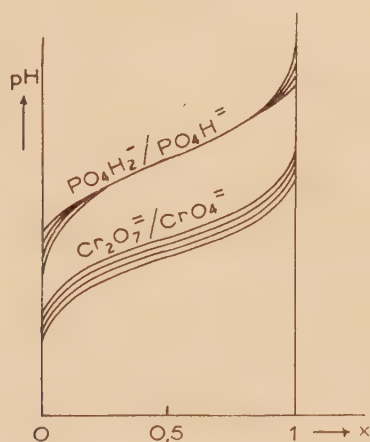


Fig. 1.

titrage est effectué pour des solutions de concentrations variables en acide, on constate que les courbes coïncident, sauf aux environs des deux points d'équivalence

$$(x \rightarrow 0 \text{ et } x \rightarrow 1).$$

C'est le principe des solutions tampons si souvent utilisées en analyse. Par contre, si le phénomène est plus complexe, (apparition d'ions condensés), les courbes ne coïncident plus dans la région tamponnée. Ainsi, CARPENI-SOUCRAY (17) montrèrent que les courbes de neutralisation à différentes dilutions de l'ion bichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ n'étaient pas confondues (fig. 1) (***) et leurs calculs, issus de la relation de J. BYE, que nous développerons plus loin, appor-

tèrent la preuve que l'ion CrO_4^{2-} donnait naissance par acidification à un ion acide bicondensé :



Ces ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sont prédominants en solution par rapport aux ions CrO_4H^- qui, normalement, devraient se former



ce qui explique le décalage des courbes avec la dilution.

Inversement, le tracé des courbes de neutralisation pour différentes concentrations de l'acide permettra de préciser la structure des ions en solution. Dans le 1^{er} cas, ($\text{PO}_4\text{H}_2^- \rightarrow \text{PO}_4\text{H}^-$), les courbes restent confondues lorsque la dilution varie : il n'y a pas d'aggrégation ionique. Dans le deuxième cas, ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$), il y a variation du pH dont la valeur nous renseigne, grâce à une relation établie par J. BYE, sur la constitution des ions engendrés.

A. — Mesures de pH en fonction de la dilution dans la région tamponnée d'une courbe de titrage. Relation de J. Bye.

En 1942, J. BYE (15) a formulé une relation permettant de déterminer le degré de condensation de certains ions complexes par mesure de pH en fonction de la dilution, et depuis cette époque, la constitution d'un certain nombre d'anions a pu être déterminée : molybdates (16), tungstates (105), vanadates (106), sulfites, sélénites, arsénites, chromates, borates, antimonates (17), etc.

Jusqu'ici, aucune tentative n'avait été faite pour appliquer la théorie de J. BYE aux cations. Nous nous proposons de combler cette lacune, et par là, d'élucider la constitution des cations basiques.

Soit un ion M susceptible de réagir sur P ions OH^- pour donner des ions A. Supposons pour plus de généralité, que les ions M et A soient condensés (ils contiennent donc plus de 1 atome par ion), et que n et n' désignent leurs degrés de condensation respectifs. La réaction globale peut s'écrire sous la forme :



ou, ce qui revient au même :



Appelons x le degré de neutralisation (nombre de molécules d'acide par molécule de métalloïde caractéristique) (**), et c la concentration de An à l'origine. En un point quelconque B de la région tamponnée de la courbe de titrage (fig. 2) existent en équilibre des ions An et Mn' , dont les proportions sont fonction de x et c .

Si les ions An et Mn' se trouvent dans un milieu où on a créé une force ionique élevée et constante, par addition d'un électrolyte indifférent de concentration au moins dix fois plus grande que celle des ions An à l'origine, on peut appliquer la loi d'action de masse aux concentrations sans tenir compte des facteurs d'activité (***). Soit :

$$\frac{f_{\text{An}}^{n'} \cdot [\text{An}]^n \cdot [\text{H}]^p}{f_{\text{Mn}}^{n'} [\text{Mn}']^n} = K, \quad \frac{[\text{An}]^n \cdot [\text{H}]^p}{[\text{Mn}']^n} = K \frac{f_{\text{Mn}}^{n'}}{f_{\text{An}}^{n'}} = K$$

(*) Par souci de simplification, nous n'avons pas figuré la valence des ions dans l'exposé théorique.

(**) $x = 0$ avant addition d'acide, et $x = 1$ quand on a ajouté P équivalents d'acide à n' molécules de An .

(***) On supposera évidemment que la stabilité de l'ion complexe Mn' est suffisante pour que la dissociation en ses constituants An et H^+ soit négligeable.

(*) On trouvera dans le travail de SOUCRAY-PESCHANSKY (100) l'exposé théorique relatif à ce mode de déterminations.

(**) Le photomètre Zeiss nous fut aimablement prêté par M. le Colonel LEUILLE du Laboratoire de l'Armement, que nous remercions ici.

(***) Par souci de clarté nous avons décalé les courbes relatives au chromate par rapport à celles du phosphate.

en désignant par $[]$ les concentrations et f les facteurs d'activité.

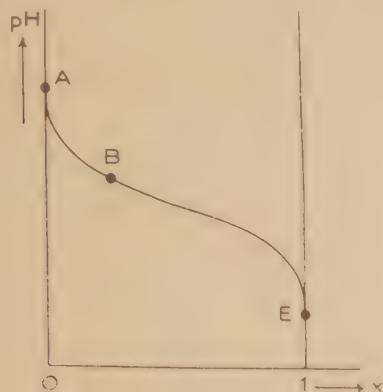


Fig. 2.

En présence d'un fort excès d'électrolyte neutre, les coefficients d'activité restent sensiblement constants. On est bien en droit d'écrire que : $k \cdot \frac{f_{Mn'}^n}{f_{An}^n}$ est une constante.

Cette nouvelle constante K ne peut être qu'une constante apparente, puisqu'elle est différente de celle que l'on obtiendrait dans l'eau pure. Elle ne peut être valable qu'à la force ionique μ utilisée, mais cela ne change rien à l'allure du phénomène (*).

On sait d'ailleurs d'après les théories de DEBYE-HÜCKEL, que pour les forces ioniques faibles, $\log f_i$ est fonction linéaire de $\sqrt{\mu}$: $\log f_i = f(\sqrt{\mu})$ f étant une fonction du premier degré et f_i le facteur d'activité d'un ion quelconque i . Aux forces ioniques élevées, $\log f_i$ tend à devenir constant lorsque $\sqrt{\mu}$ croît et f n'est plus une fonction du premier degré (**). On voit clairement (fig. 3) qu'aux forces ioniques élevées la courbe s'infléchit, et une petite variation de $\sqrt{\mu}$ ne détermine qu'une variation négligeable de $\log f_i$.

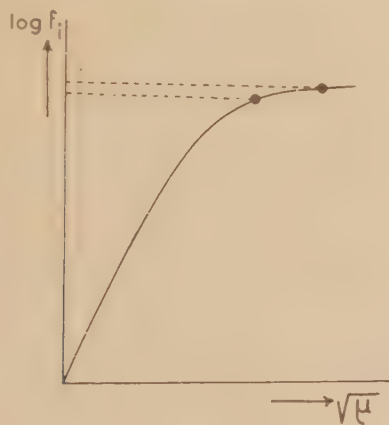


Fig. 3.

On peut donc considérer qu'en opérant à force ionique élevée, les coefficients d'activité restent approximativement constants; l'élaboration de la théorie et l'interpré-

(*) D'ailleurs le calcul par extrapolation des constantes vraies à force ionique nulle n'aurait aucun sens car les ions basiques condensés n'ont pas en général une stabilité suffisante pour subsister à forte dilution.

(**) Si f restait une fonction du premier degré, f_i tendrait vers 0, ce qui est incompatible avec la théorie.

tation des mesures s'en trouveront considérablement simplifiées (*).

Il faut aussi tenir compte de deux autres facteurs non négligeables :

a) L'emploi d'un électrolyte de fond fortement concentré a l'avantage d'annuler presque totalement les forces électromotrices de diffusion.

b) Si celui-ci possède un ion commun avec le CIK de l'électrode au calomel, les potentiels de jonction seront négligeables, ou de toute façon constants, car la quasi-totalité du courant sera transportée par les ions de cet électrolyte à forte concentration.

Pour déterminer comment le pH variera par dilution, pour un point B (fig. 2), à force ionique constante, dérivons logarithmiquement l'expression de cette loi. Il vient :

$$n' \delta \log [An] - P \delta pH - n \delta \log [Mn'] = 0 \quad [4]$$

En admettant que l'acide ajouté est consommé entièrement pour la production des ions condensés Mn' (ce qui revient à négliger la concentration des ions H^+ libres), on aboutit à la relation suivante :

$$\frac{\delta pH}{\delta \log c} = \frac{n' - n}{P}$$

ou bien, puisque : $c = \frac{1}{V}$

$$\frac{\delta pH}{\delta \log V} = \frac{n - n'}{P} \quad [5]$$

V étant les volumes de dilution.

Remarquons que la relation de BYE n'a de valeur que lorsque $[H^+]$ ou $[OH^-]$ sont négligeables devant $[An]$ ou $[Mn']$ (pratiquement dans un domaine de pH compris entre 3 et 11 pour $c = 1 \cdot 10^{-4} M$).

En conséquence, cette relation ne peut être appliquée que dans la région tamponnée d'une courbe de titrage. En effet, dans les zones proches des points d'équivalence, $[H^+]$ n'est plus négligeable devant $[An]$ ou $[Mn']$. Ainsi aux approches du point A (fig. 2), $[An]$ est grand, et $[Mn']$ assez faible pour être approximativement du même ordre de grandeur que $[H^+]$. Au point E, c'est $[An]$ qui est très faible.

D'autre part, cette relation ne pourra être utilisée que dans le cas où prend naissance un seul ion condensé (sous l'action des ions H^+). On voit clairement, d'après la relation 5 que cette condition sera réalisée lorsque la pente des droites $\delta pH / \delta \log V$ ne variera ni avec x ni avec c .

Enfin, il est bien évident que cette relation n'a de valeur que si le rapport des concentrations de An et Mn' reste constant au cours de la dilution, et si les différents ions sont en équilibre vrai, au sens thermodynamique du mot.

Exemples d'application de la relation de BYE.

En différents points de la région tamponnée de la courbe de titrage par les ions H^+ ou OH^- , et à dilutions variables, on mesurera le pH à l'électrode de verre. La relation 5 permettra de déterminer le degré de condensation des ions complexes polymères engendrés.

1° Action des ions H^+ sur l'anion CrO_4^{2-} (SOUCHAY-CARPENI (17))



Dans ce cas simple, $n = 1$ et $n' = 2$. $P = 2$.

(*) On trouvera une plus ample justification de ce type de simplification dans l'ouvrage de E. DARMON : « Activité des solutions électrolytiques » (24).

D'où :

$$\Delta \text{pH} = \frac{1-2}{2} = -0,50 \text{ unité-pH pour une dilution de } 10.$$

En réalité, les courbes $\text{pH} = f(\log V - \log V_0)$ présentent une pente de $-0,40$ et non pas $-0,50$ unité-pH pour $\Delta \log V = 1$.

Cette discordance s'explique par la dissociation partielle des ions bicondenses $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en ions simples CrO_4H^- qui sont minoritaires.

2° Action des ions OH^- sur le cation Gl^{++} [FAUCHERRE-SCHAAL (32)].

Nous avons montré que pour 1 équivalent d'alcali par atome de Gl, il se formait un ion basique tétracondensé :



Dans ce cas, $n' = 1$ et $n = 4$. $P = 4$.

D'où :

$$\Delta \text{pH} = \frac{4-1}{4} = 0,75 \text{ unité-pH pour une dilution de } 10.$$

L'application de la relation de BYE ne présente pas davantage de difficultés lorsque, contrairement aux deux exemples précédents, l'ion d'origine est lui-même condensé. C'est le cas, par exemple, de l'équation de formation du second ion basique de bismuth :



B. — Généralisation de la relation de BYE au cas de plusieurs systèmes simultanés. Relations de P. Souchay.

Dans les systèmes étudiés jusqu'ici n'intervenaient que deux constituants en réaction (outre les ions H^+ ou OH^-) : un ion simple et un ion condensé.

Ainsi, BYE (14), à l'aide de la relation 5 put éclaircir la constitution d'un certain nombre d'« isopolycomplexes » (ions complexes où n'intervient qu'un seul atome caractéristique), comme par exemple, les paramolybdates : $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. Mais, en raison du défaut de généralité de cette relation, les problèmes de structure des « hétéropolycomplexes » (ions complexes où interviennent au moins deux atomes caractéristiques), tels que, par exemple, les phospho 2 1/2 molybdates : $[(\text{PO}_4)_2(\text{MoO}_3)_6]^{6-}$, restaient en suspens (*).

Cette généralisation fut abordée et résolue par P. SOUCHAY (101).

On peut envisager deux degrés différents dans la généralisation :

1° La réaction reste d'un type unique, mais le nombre des ions mis en jeu est supérieur à deux.

Ce cas est traité dans le mémoire de P. SOUCHAY (101) auquel on se reportera.

2° Le nombre des constituants et le nombre de réactions possibles est quelconque.

Tout récemment SOUCHAY-TEYSSÈRE (107, 114) proposèrent d'attribuer à la relation de BYE une nouvelle forme plus générale :

$$\left| \frac{\partial \text{pH}}{\partial \log c} = \frac{1}{c} \frac{\partial N}{\partial x} \right| \quad [6]$$

(*) Il est bien évident que d'après ces définitions les ions basiques condensés sont du type isopolycomplexe : équilibre d'un ion simple et d'un ion condensé avec un seul atome caractéristique. Dans le cas des hétéropolycomplexes, il y a équilibre d'un ion complexe condensé à 2 atomes caractéristiques avec deux ions simples qui peuvent être eux-mêmes plus ou moins condensés.

où c = concentration à l'origine de l'ion actif, rapportée à un atome métallique.

N = concentration totale des particules en solution à une époque x du titrage. (N n'est autre que l'inverse du degré de condensation ionique n).

Remarquons tout de suite que le deuxième membre de cette relation représente la dérivée de la courbe de titrage cryoscopique $\frac{N}{c} = f(x)$. Pour mettre en évidence l'utilité

de cette relation, il suffit d'intégrer membre à membre. Soit N_0 la valeur de N au début du titrage ($x = 0$) et N_x la valeur de N à l'époque x du titrage, il vient :

$$\frac{N_x - N_0}{c} = \int_0^x \frac{\partial \text{pH}}{\partial \log c} \delta x \quad [7]$$

La démonstration de ces relations est donnée en détail dans les mémoires de SOUCHAY-TEYSSÈRE. Il faut évidemment supposer, comme dans la relation de BYE que les équilibres entre ions simples et ions complexes sont réversibles.

Dans la pratique, on tracera deux courbes de titrage potentiométrique $\text{pH} = f(x)$ pour deux concentrations différentes et l'intégrale cherchée sera égale au quotient par $\Delta \log c$ de l'aire comprise entre les deux courbes. Nous verrons plus loin quel est le procédé le plus commode pour effectuer rapidement ces calculs.

Connaissant l'intégrale du deuxième membre, $\frac{N_x}{c}$ sera connu pour chaque stade du titrage et il sera possible de tracer une courbe de titrage cryoscopique $\frac{N}{c} = f(x)$ à

partir de deux courbes de titrage potentiométrique effectuées à deux concentrations différentes, même sans faire de mesures cryoscopiques.

L'intérêt pratique de ces relations est évidemment fonction de la précision relative des mesures potentiométriques et cryoscopiques : si la cryoscopie permet de déterminer le nombre de particules présentes en solution à l'aide d'un seul titrage, la potentiométrie doit, par contre, faire appel à plusieurs courbes correspondant à des valeurs de c variables. Il faut donc supposer, dans ce dernier cas, que le complexe condensé est assez stable pour résister à la dilution qui lui est imposée. Si cette stabilité est insuffisante, on ne pourrait faire varier c que dans des limites très étroites et il en résulterait une variation de pH si petite que l'estimation de la dérivée deviendrait aléatoire. Fort heureusement, dans la plupart des cas, les ions basiques sont assez résistants pour qu'il soit possible d'effectuer des dilutions dans des proportions de 1 à 10

sans que $\frac{\partial \text{pH}}{\partial \log c}$ ne varie, ce qui permet d'obtenir des amplitudes suffisantes dans les variations de pH (*). Ainsi les erreurs sur l'estimation de la dérivée sont très limitées.

Par rapport aux précédentes la relation de SOUCHAY-TEYSSÈRE présente plusieurs avantages :

a) extension dans l'échelle des pH : Nous avons vu que l'application de la relation de BYE ne peut être rigoureuse que lorsque la concentration en ions H^+ ou OH^- reste négligeable, devant celle des ions étudiés. Cette restriction limite les possibilités d'application de cette relation à un intervalle de pH compris entre 3 et 11 pour une amplitude de variation de l'ion actif de 10^{-1} à 10^{-2} ions g/l. Cette lacune est partiellement comblée par la relation plus générale :

$$\left| \frac{\partial \text{pH}}{\partial \log c} = \frac{1}{c} \frac{\partial (N + H)}{\partial x} \right| \quad [8]$$

(*) En général ces variations de pH sont de l'ordre de 0,2 à 1 unité pour une dilution de 10, ce qui est bien suffisant pour la précision actuelle des mesures de pH à l'électrode de verre.

qui permet de « gagner » environ 1 unité pH des deux côtés de l'échelle précédente. Précisons, pourtant, que, si cette relation peut être utilisée dans une région où $[\bar{H}]$ n'est pas négligeable devant N, il faut tout de même que $N/[\bar{H}]$ reste toujours nettement supérieur à 1.

b) *extension au cas de plusieurs systèmes simultanés.* [Voir les mémoires de SOUCHAY-TESSÈRE (107, 114)];

c) *extension aux systèmes hétérogènes* sans qu'aucune hypothèse sur la constitution de la phase solide soit nécessaire. De même qu'en phase homogène les ions ou molécules en présence devaient être régis par des équilibres vrais, de même cette extension des équations précédentes aux systèmes hétérogènes n'a de sens que si l'équilibre solide-solution est bien établi. Il est évident qu'une telle généralisation est d'un intérêt tout particulier pour l'étude des sels basiques peu solubles.

Exemple : Nous savons que l'application de la relation de BYE nous a permis de déterminer la constitution du perchlorate basique de Gl qui apparaît pour $x = 1$:



Au delà de $x = 1$ on obtient un précipité, suivi d'un saut de potentiel pour $x = 1,78$ (et non pas la valeur théorique $x = 2$ de l'hydroxyde) correspondant probablement à la formation d'un sel très basique. De plus, quelle que soit la dilution (à force ionique constante) $\delta\text{pH}/\delta\log c$ reste constant tout au long de la région tamponnée comprise entre $x = 1$ et $x = 1,78$ (voir fig. 29). Expérimentalement, $\Delta\text{pH} = 0,33$ unité pour $\Delta\log c = 1$. La relation 7 donne entre ces deux valeurs de x :

$$\frac{N_{1,78} - N_1}{c} = \int_1^{1,78} \frac{\delta\text{pH}}{\delta\log c} \delta x.$$

Pour $x = 1,78$ la précipitation est totale, la fraction de glucinium restant en solution est négligeable, donc $N_{1,78} \approx 0$. Il vient :

$$\frac{N_1}{c} + 0,33 \times 0,78 = 0,258 \approx \frac{1}{4}$$

À l'époque $x = 1$, le nombre des particules en solution est donc le quart du nombre d'origine, ce qui est bien en accord avec les résultats fournis par la relation de BYE et par la cryoscopie pour $0 < x < 1$.

Les valeurs expérimentales sont identiques lorsqu'on opère sur le nitrate de Gl alors que sur le sulfate, TEYSÈRE-SOUCHAY (114), s'ils conclurent à la même constitution ionique que celle que nous avançons, ont trouvé des valeurs de x correspondant au dernier saut de potentiel du titrage et des valeurs de $\delta\text{pH}/\delta\log c$ un peu différentes.

Cet exemple est particulièrement simple en raison de la précipitation totale de l'un des composants, les calculs sont ainsi facilités puisqu'on peut poser $Nx = 0$. Il est bien évident que ces relations pourront être utilisées avec le même succès entre deux points quelconques de la courbe de titrage lorsqu'on ne pourra pas faire intervenir de telles simplifications de calcul.

C. — Technique.

Les mesures de pH ont été effectuées à l'électrode de verre, en utilisant un électromètre comme amplificateur de tension.

Il est évident que les variations du pH avec la dilution doivent être évaluées avec une assez grande précision. On doit exiger de pouvoir apprécier le 1/100^e d'unité-pH en valeur relative. Nous avons à cet effet utilisé un pH-mètre « Radiometer ».

La pente des droites $E = f(\text{pH})$ (*) dépendant de l'élec-

(*) E est la différence de potentiel lue sur le tambour potentiométrique.

trode de verre utilisée, de la température, tension, etc..., nous avons toujours effectué, avant chaque série de mesures, une courbe d'étalonnage, à l'aide de tampons connus (*).

L'électrode de référence utilisée était une électrode au calomel à KCl saturé. Le contact entre la solution étudiée et l'électrode au calomel était réalisé par un siphon-relai à KCl saturé. Lorsque la solution de base, assurant la constante de la force ionique du milieu, était du ClO_4Na , des siphons-relais supplémentaires à NO_3K , et NO_3Na , étaient intercalés dans la chaîne des électrodes dans le but de diminuer les potentiels de jonction liquide et d'éviter la diffusion, parfois gênante des ions Cl^- .

Les titrages furent toujours réalisés à volume constant, soit par addition d'un alcali de teneur élevée (**), ce qui permet de négliger les augmentations de volume, soit en préparant individuellement un mélange pour chaque époque x du titrage. Ce dernier mode a été employé surtout dans le cas des solutions où l'équilibre n'est pas instantané (cas des sels basiques solubles de chrome, ou cas des titrages en milieu hétérogène). Dans ce dernier cas, les solutions étaient fréquemment agitées pour accélérer les équilibres.

Nous avons toujours opéré à force ionique constante, ce qui fut obtenu par addition d'électrolytes de base chimiquement indifférents (ClO_4Na et NO_3K le plus souvent), de teneur dix fois supérieure à la solution la plus concentrée des ions étudiés.

Afin de s'isoler du CO_2 ou de l'oxygène atmosphérique, les mesures à l'électrode de verre furent le plus souvent effectuées sous barbotage d'hydrogène ou d'azote. Dans certains cas (milieu trop alcalin), nous fûmes obligés d'opérer dans des flacons paraffinés afin d'éviter la dissolution partielle des silicates du verre. Parfois (cas des sels basiques de plomb, très sensibles au CO_2) les solutions furent prélevées par siphonnage avec suppression de gaz inerte.

D. — Généralisation de la relation de J. Bye au cas des ions métalliques.

Quoique ne s'intégrant pas directement dans le cadre de notre thèse, nous avons eu la curiosité, dans un but de généralisation des relations utilisées, de regarder si la méthode des mesures du pH en fonction de la dilution et les lois qui en découlent, ne pouvaient pas s'étendre à tout ion métallique en équilibre réversible avec une électrode du métal correspondant.

Il paraît en effet évident que des relations analogues aux précédentes peuvent être établies en remplaçant les ions H^+ par tout ion métallique dont on puisse mesurer la concentration ou l'activité à l'aide d'une électrode réversible du même métal, l'ion H^+ n'étant qu'un cas particulier d'ion métallique.

Cette généralisation des lois de BYE et SOUCHAY a été abordé théoriquement et expérimentalement dans un mémoire que nous avons publié récemment et auquel on se référera (122). Signalons brièvement que nous avons, dans ce but, étudié un certain nombre d'électrodes métalliques à l'aide de quelques systèmes complexes déjà connus afin de donner plus de poids à notre généralisation. Parmi les systèmes étudiés la détermination de la constitution des complexes suivants fut concluante : $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$, $[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6)\text{O}]^-$, $[\text{HgI}_4]^-$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{2-}$, $[\text{Bi}_6]^{3-}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3]^{4+}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$.

(*) Les tampons de référence utilisés sont : 1^o Solution saturée de bitartrate de K, pH = 3,57 ne variant pratiquement pas avec la température (73). 2^o Solution à 3,84 g/l de borax, pH = 9,20 à 20^o, assez sensible aux variations de température. L'étalonnage en fonction de t a été donné par MARROV (79).

(**) L'addition de l'alcali s'effectue avec une microburette de 5 cm³ graduée en 1/20^e et munie du dispositif habituel de protection contre le CO_2 de l'air.

E. — Généralisation de la relation de Bye aux régions proches des points d'équivalence.

La relation de BYE nous a permis de mettre en évidence, et même de déterminer avec une assez bonne précision la constitution d'un certain nombre d'ions basiques. Il nous a paru cependant indispensable d'introduire une nouvelle méthode d'investigation, pour deux raisons majeures :

1° Afin de lever certaines indéterminations que nous préciserons.

2° Afin de prouver que les ions basiques en équilibre avec des sels basiques peu solubles, sont bien du même type que les ions basiques correspondant à des sels très solubles.

Ainsi, il était intéressant de montrer que les ions basiques de plomb, en équilibre avec le nitrate basique assez peu soluble, sont bien du même type que les ions basiques tétracondensés, que nous avons mis en évidence à l'aide de la relation de BYE, sur le perchlorate basique très soluble. Il est clair que s'il y a précipitation au cours du titrage, la relation de BYE ne présente plus aucune valeur. Il fallait donc s'adresser à une autre région de la courbe : la portion ascendante du début de neutralisation, domaine où les relations antérieures ne sont plus applicables.

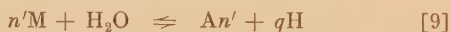
Il s'agissait donc de déterminer, en s'appuyant sur de nouvelles considérations théoriques, la constitution des ions basiques présents, en plus ou moins grande proportion, dans les solutions de sels purs, en raison des phénomènes d'hydrolyse.

Le mécanisme d'hydrolyse d'un cation simple M (*) devrait être :



exemple : $Ag^+ + H_2O \rightleftharpoons AgOH + H^+$ (Voir chap. IV)

En réalité, ce cas est rare, et l'ion basique A issu de M par hydrolyse, est le plus souvent condensé. Dans ces conditions, l'équation de réaction peut s'écrire, si l'on suppose que le cation simple n'est pas condensé (**):



La constante d'hydrolyse, dérivée de l'équation [9], est de la forme :

$$\frac{[An'] [\bar{H}]^q}{[M]^{n'} f_M} \cdot \frac{f_{An'}}{f_M} = K.$$

Si l'équilibre [9] a lieu dans un milieu où l'on a créé une force ionique élevée et constante par addition d'un électrolyte indifférent dont l'hydrolyse est nulle ou négligeable devant celle de l'ion métallique étudié, les facteurs d'activité constants passent dans la constante K, et l'expression ci-dessus ne concerne plus que les concentrations (***). A force ionique constante, les lois des solutions idéales s'appliquent, et l'on est en droit d'écrire l'expression précédente sous la forme :

$$\frac{[An'] [\bar{H}]^q}{[M]^{n'}} = k' \quad [10]$$

k' désignant la constante apparente d'hydrolyse, à la force ionique considérée.

(*) Nous supposons pour ne pas compliquer le problème que ce cation est uni à un anion correspondant à un acide fort et par conséquent ne subissant pas d'hydrolyse. Les ions NO_3^- et ClO_4^- réalisent ces conditions.

(**) Ce cas en général, il n'y a que très peu d'exceptions. Ex : Hg_2^{++} . Nous avons d'ailleurs prouvé par cryoscopie la véracité des idées généralement admises sur la bicondensation des ions mercuriels.

(***) Nous avons donné plus haut justification d'une telle simplification (§III A).

Soit c la concentration du sel pur. On a :

$$[M] = c - [M] \text{ transformé.}$$

$[M] \text{ transformé} = [An']$ et $[An'] = \frac{[\bar{H}]}{q}$ puisque, d'après l'équilibre [9], chaque fois qu'il se formera un ion H^+ par hydrolyse, q ions An' prendront naissance. En remplaçant, il vient :

$$[M] = c - \frac{n'[\bar{H}]}{q} \neq c,$$

si $[\bar{H}]$ est négligeable devant c (*).

En remplaçant $[M]$ et $[An']$ par leurs valeurs dans [10], on a :

$$[\bar{H}]^{q+1} = k' q c^{n'}$$

$k'q$ étant le produit de deux constantes, il vient en définitive :

$$[\bar{H}] = \sqrt[q+1]{k' c^{n'}} \quad [12]$$

Par dilution de la solution du sel pur, une variation de la concentration des ions H^+ se produit, qui s'exprime par la relation différentielle :

$$\frac{\delta pH}{\delta \log c} = - \frac{n'}{q+1}.$$

Dans le but de conserver un mode d'écriture conforme aux précédents, nous avons utilisé cette relation sous la forme :

$$\frac{\delta pH}{\delta \log V} = \frac{n'}{q+1} \quad [13]$$

V étant le volume des dilutions.

Exemple : Si les ions basiques issus de l'hydrolyse du nitrate de plomb sont du même type que ceux provenant du perchlorate, c'est-à-dire :



une variation de 10, à force ionique constante, de la concentration d'une solution de $(NO_3)_2Pb$ pur devrait déterminer une variation de :

$$\frac{\delta pH}{\delta \log V} = \frac{4}{4+1} = 0,80 \text{ unité-pH.}$$

Si, d'une part, cette méthode permet un certain contrôle des résultats fournis par la relation de BYE, elle apporte aussi quelques renseignements complémentaires sur le comportement des ions basiques :

1° Les points figuratifs de la fonction $pH = f(\log V)$ se situent le plus souvent sur deux droites concourantes. Nous montrerons que cette rupture de pente correspond à une dissociation, au cours de la dilution, des ions basiques condensés, en ions basiques monomères.

Le calcul des constantes, correspondant à ces deux processus hydrolytiques, permettra de déterminer quels sont, pour une concentration définie, les rapports entre la

(*) Nous verrons au chapitre III qu'on peut déterminer n' même si $[H^+]$ n'est pas négligeable devant c , ce qui étend le domaine d'application de notre méthode. On utilise alors la relation :

$$\frac{\delta pH}{\delta \log (c - [H^+])} = - \frac{n'}{q+1} \quad [14]$$

Le rapport $c/[H^+]$ devra pourtant respecter certaines limites que nous précisons.

(**) Remarquons que lorsque $n' = q = 1$, on retrouve bien la relation classique de l'hydrolyse : $[H^+] = \sqrt{k'c}$.

proportion d'ions simples transformés par hydrolyse soit en ions basiques monomères, soit en ions basiques polymères.

2° Connaissant les constantes d'hydrolyse, il sera facile de calculer les courbes de titrage théoriques des sels étudiés. Le recoupement de ces courbes calculées avec les courbes expérimentales, constituera une preuve de première valeur, à l'appui des formules de constitution, attribuées aux différents ions basiques.

3° Cette dernière forme de recoupement permettra de démontrer que la nature de l'ion basique issu de l'hydrolyse est indépendante de celle de l'anion, sous la réserve que cet anion n'entre pas dans le cation basique complexe (*). Ainsi on a comparé la courbe de titrage du *nitrate* de plomb, déduite de la constante d'hydrolyse de ce sel, avec la courbe de titrage expérimentale du *perchlorate*. La concordance remarquable des deux courbes obtinues prouve bien que l'ion basique issu de l'hydrolyse est unique et indépendant de la nature de l'anion.

IV. — POLAROGRAPHIE.

En raison de sa simplicité et de la possibilité qu'il offre de doser plusieurs constituants simultanément, et avec une grande sensibilité, le polarographe s'est avéré l'outil de choix dans le contrôle analytique de nos hypothèses (**).

La polarographie permet de déterminer d'une part les concentrations ioniques par mesure des hauteurs de « vagues » d'autre part la constitution des complexes métalliques, par mesure du déplacement des potentiels de « demi-vague ». Cette dernière possibilité n'est qu'une application particulière des principes que nous avons évoqués au sujet des électrodes fixes (§ III D). On sait en effet qu'un amalgame (électrode à gouttes de mercure) se comporte du point de vue thermodynamique de la même façon que le métal pur (électrodes fixes) compte tenu de l'activité du métal dans l'amalgame. On se reportera, pour plus de précisions, au mémoire que nous avons publié en collaboration avec P. SOUCHAY (103), au sujet de la polarographie, ainsi qu'à notre dernière publication concernant les électrodes fixes (122).

Mesures de solubilités. — Théorie et modes de calculs.

Si les différentes méthodes que nous venons de décrire nous permettent de déterminer la structure des ions basiques en phase homogène, elles ne peuvent être d'aucun secours lorsqu'on s'adresse à des sels basiques peu solubles (***). En effet, ces méthodes perdent toute sensibilité pour des concentrations ioniques insuffisantes. Il est pourtant d'un intérêt tout particulier — ne serait-ce que pour apporter quelques éclaircissements sur la structure, à l'état solide, de ces complexes. — de savoir quelles sortes d'ions sont en équilibre en solution avec les sels basiques peu solubles, et par là de s'assurer que, pour un même cation basique, le mécanisme est identique, quel

que soit l'anion. L'étude de la variation de solubilité d'un sel basique en fonction de la concentration de l'anion nous a fourni, dans ce sens, quelques renseignements utiles.

Dans le but de ne pas encombrer nos relations de notations et d'exposants confus, nous nous proposons d'exposer la théorie de cette méthode pour un cas particulier bien précis : le cas d'un cation bivalent M^{++} susceptible de donner naissance à des ions basiques plus ou moins condensés $(MOH)^+$, dont le rapport de constitution est $[M]^{++}/[OH] = 1$. C'est le cas par exemple du premier nitrate basique de plomb peu soluble : NO_3PbOH .

Cette méthode est basée sur l'introduction d'une nouvelle variable : la concentration de l'anion que nous appellerons α (*). Si l'on met en suspension un sel basique peu soluble αMOH dans des solutions de teneurs variables en anion, et si l'on opère à force ionique constante, l'évolution de la solubilité de ce sel est fonction linéaire de $1/[\alpha]^-$ (**). La pente de cette droite sera égale à l'unité si l'équilibre de solubilité est du type :



Par contre, si les ions basiques en équilibre avec le solide sont condensés, (n = degré de condensation), l'équilibre s'écrit :



La variation de la solubilité de ce sel est fonction de $[\alpha]$ suivant une loi qui dépend de la condensation n de l'ion basique en équilibre avec ce dernier.

Soit en effet $\mathcal{S}$ l'expression du produit de solubilité de ce sel :

$$[(MOH)_n^{n+}][\alpha^-]^n = \mathcal{S}. \quad [14]$$

Si la force ionique est maintenue constante, on peut négliger les facteurs d'activité. La relation [14] fournit donc un produit de solubilité apparent, valable uniquement pour la force ionique μ considérée.

Soit s la concentration des atomes métalliques rapportée à un atome M . Si la stabilité du complexe $(MOH)_n$ est assez grande, on a le droit d'écrire :

$$[(MOH)_n] \neq \frac{s}{n}.$$

Soit y la concentration des anions α introduits intentionnellement dans la solution. La concentration totale de α sera égale à la somme de y et de s (solubilité propre du sel en suspension). D'où :

$$[\alpha^-] = (y + s).$$

En remplaçant dans 14, il vient :

$$(s + y)^n \cdot s = \mathcal{S}n = k \text{ puisque } n \text{ est constant.}$$

En différenciant logarithmiquement cette expression, on peut déterminer la variation de solubilité lorsque y varie :

$$\frac{\delta \log s}{\delta \log (y + s)} = -n. \quad [15]$$

Par polarographie (***), nous pouvons suivre la variation de solubilité du sel basique peu soluble, en fonction de la concentration de l'anion, et la pente de la droite $\log s = f(\log (y + s))$ qui s'en déduit directement, nous renseignera sur le degré de condensation n des ions basiques en équilibre avec le solide.

(*) Par souci de simplification, nous supposons α monovalent.

(**) C'est le phénomène bien connu de la diminution de solubilité d'un sel par addition d'un ion commun.

(***) L'appareil utilisé est un polarographe « Heyrowsky » (Zbojovka-BRNO. A. S.).

(*) Pour cela, il faudra choisir des anions de grand rayon ionique et de faible charge, qui d'une manière générale ont peu tendance à entrer dans un complexe. On sait, en effet que la force électrostatique d'un ion est proportionnelle à e/r^2 (où r = rayon de l'ion et e = champ électrique qui sera d'autant plus élevé que la valence est plus grande). Les ions monovalents et de grands rayons attireront trop faiblement les ions étrangers pour former des complexes. Les ions NO_3^- et ClO_4^- réalisent ces conditions. Par contre les ions Cl^- , très petits, formeront sans peine des complexes (complexes chlorhydriques du fer, cuivre, cobalt, etc.).

(**) Pour tout renseignement théorique et pratique concernant la polarographie, se référer aux ouvrages spécialisés de VERDIER (118), KOLTHOFF (68) ou SOUCHAY (108, 109).

(***) En dehors de la méthode potentiométrique (III E) d'un emploi souvent limité en raison des difficultés opératoires.

montrer qu'il s'agissait d'un sel parfaitement défini. Ces auteurs en effet observèrent à l'analyse de légères variations de composition, lorsque le sel cristallise dans un milieu où l'on fait varier la quantité d'alcali nécessaire à sa formation stoechiométrique (ils firent varier x entre 0,8 et 1,1). Nous avons repris leurs expériences de la manière suivante : addition de 20 cm³ de soude 10 N à 200 cm³ de (ClO₄)₂Pb 1 M sous barbotage d'hydrogène. Après concentration à 50 cm³, le sel basique cristallise par refroidissement. Après lavage, deux fois à l'eau distillée bouillie et froide, quatre fois à l'alcool, et une dernière fois à l'éther, on obtient de fins cristaux brillants de ClO₄PbOH. D'autres préparations furent ensuite effectuées en utilisant seulement 16 et 18 cm³ de soude 10 N pour le même volume de (ClO₄)₂Pb. Les trois produits obtenus furent analysés suivant la méthode de PORTAL (86). Les résultats furent remarquablement concordants avec la composition ClO₄PbOH.

D'ailleurs, ce sel basique avait déjà été préparé suivant des méthodes assez différentes, par plusieurs auteurs qui avaient mis en évidence son caractère d'espèce définie : MARGNAC (78), RAMMELSBERG (91), WEINLAND (119), et WEINLAND-STROH (120), GRILLOT (49), REIFF-MULLER (92).

2° $x = 1,33$: apparition d'un sel basique assez soluble, de formule (ClO₄)₂Pb, 2Pb(OH)₂, auquel correspondraient des ions Pb₃(OH)₄⁺⁺. L'existence et le caractère définis de ce sel furent déjà démontrés par WILLARD-KASSNER (121) et WEINLAND-STROH (120). Il est à remarquer que HEUBEL (57) et BYE (12, 13) prouvèrent l'existence d'un *nitrate* basique de plomb du même type. L'apparition du précipité a toujours lieu pour $x = 1,33$ (*). C'est donc un sel basique peu soluble qui se forme au delà de cette abscisse.

3° $x = 1,66$: Ce troisième saut de pH, reproductible quelle que soit la concentration du sel pur à l'origine, plaide en faveur de l'existence d'un sel basique très peu soluble du type 5/1, qui aurait donc pour formule : (ClO₄)₂Pb, 5Pb(OH)₂. Il existerait un nitrate basique du même type (57, 12, 13).

Enfin, conformément à ce que de nombreux auteurs parmi les précédents ont déjà signalé à propos du nitrate, aucun point singulier ne permet de révéler sur ces courbes l'apparition de Pb(OH)₂. Cela n'a rien d'étonnant, si l'on songe aux difficultés rencontrées lors de la préparation de l'hydroxyde pur, exempt de sel basique, que l'on parte du nitrate ou du perchlorate, et quel que soit l'ordre dans lequel les réactifs sont introduits.

II. — TITRAGE POTENTIOMÉTRIQUE EN MILIEU HÉTÉROGÈNE : NITRATES BASIQUES.

Dans ce cas, la précipitation a lieu dès le début de l'addition d'alcali. Les sels basiques formés sont tous peu ou très peu solubles.

Les nitrates décrits dans la littérature ont été obtenus soit en phases solides [décomposition par la chaleur de (NO₃)₂Pb (82)], soit en phase liquide par alcalinisation progressive. La bibliographie est donnée d'une manière très complète dans la thèse de HEUBEL (57), à laquelle on se référera. A première lecture, on est en droit de s'étonner du nombre surprenant de formules différentes attribuées aux divers nitrates basiques de plomb. Si l'on classe ces sels dans un ordre croissant de basicité, sans tenir compte des molécules d'eau de cristallisation, on

parvient, même après avoir éliminé ceux qui sont pourvus d'une formule par trop fantaisiste, à une liste fort longue :

Notation dualistique:	Notation de HEUBEL :
3(NO ₃) ₂ Pb; Pb(OH) ₂	→ sel 1/3
(NO ₃) ₂ Pb, Pb(OH) ₂	→ sel 1/1
(NO ₃) ₂ Pb, 2Pb(OH) ₂	→ sel 2/1
(NO ₃) ₂ Pb, 3Pb(OH) ₂	→ sel 3/1
(NO ₃) ₂ Pb, 5Pb(OH) ₂	→ sel 5/1
(NO ₃) ₂ Pb, 9Pb(OH) ₂	→ sel 9/1

Il est probable que tous ces sels n'existent pas. HEUBEL et BYE, dont les méthodes de travail paraissent les plus rigoureuses, sont d'accord pour admettre comme espèces définies les sels 2/1, 1/1, et 5/1 seulement. Quoiqu'issues de méthodes différentes, nos conclusions concordent avec leurs résultats. Nous nous intéresserons tout d'abord à l'interprétation des courbes de titrage potentiométrique, interprétation délicate à laquelle on doit apporter la plus grande circonspection, même si les points d'équivalence ont les caractères requis pour déceler un composé défini, à savoir : fixité et rapport simple.

Nous avons préparé une série de flacons paraffinés, bouchés à l'émeri, contenant un volume constant (100 cm³) de nitrate de plomb 5.10⁻² ou 5.10⁻³ M en présence de NO₃K 1M. La solution de potasse 2,5 N est introduite goutte à goutte sous un fort barbotage d'azote, afin d'éviter une trop grande concentration locale du réactif. Dans ces conditions de concentration, le précipité de sel basique apparaît dès le début du titrage. L'addition de l'alcali est faite en prenant les précautions habituelles de protection contre l'anhydride carbonique de l'air, et après avoir purgé au préalable la solution saline du CO₂ dissous par un barbotage gazeux de 10 mn. Les flacons, correspondant à différentes époques du titrage, sont aussitôt bouchés et soumis à une agitation énergique de 24 h. Nous avons constaté en effet que l'équilibre solide-solution est atteint après ce délai, les courbes pH = $f(x)$ obtenues après 48 h étant identiques à celles obtenues après 24 h seulement.

Après un repos de quelques heures nécessaire à la décantation du précipité, nous avons effectué sur deux portions différentes de la liqueur surnageante les mesures suivantes :

a) Mesures de pH à l'électrode de verre, effectuées très rapidement et sous barbotage d'azote, afin d'éviter autant que possible, la carbonatation au cours de la mesure.

b) Mesures au polarographe de la teneur en plomb total.

Mode opératoire : 15 cm³ de chaque solution surnageante préalablement filtrée + 3 cm³ lessive de soude 10 N + 2 cm³ SO₃Na₂ saturé, et on complète à 25 cm³ avec une solution de gélatine à 2%/₁₀₀. Il est reconnu (74) que le dosage polarographique du plomb donne, dans ces conditions, des vagues dont la hauteur h est parfaitement proportionnelle à la teneur de cet élément en solution.

On observe figure 5 un parallélisme certain dans l'allure générale des deux courbes pH = $f(x)$ et $h = f(x)$ (*), et notamment une identité rigoureuse des abscisses des différents sauts de potentiel.

On peut remarquer que :

a) On retrouve toujours les mêmes points de transition B, pour $x = 1$, quelles que soient les concentrations en NO₃K (**) et en plomb à l'origine.

Les courbes polarographiques 2 et 2' indiquent que, si la solubilité du sel 1/1 est de l'ordre de 8.10⁻³ dans les conditions (1), elle n'est plus que de 1.10⁻³ dans les conditions (2) et (3). Cette diminution de solubilité est due

(*) Sauf pour le titrage n° 5 (fig. 4) qui fut effectué en solution très concentrée. Dans ce cas, l'apparition du précipité a lieu pour $x = 1,1$. La force ionique très élevée (ClO₄Na 5M) et l'effet d'ion commun permettent au sel 2/1 d'atteindre son produit de solubilité dès $x = 1,1$ bien avant l'abscisse 1,33 correspondant à sa formation stoechiométrique.

(*) Les hauteurs de vagues h ont été ramenées à une même sensibilité du galvanomètre S = 1/10.

(**) Nous avons fait d'autres mesures non mentionnées figure 5, avec des solutions 0,4 et 0,1 M en NO₃K.

à l'augmentation de la force ionique et à l'effet d'ion commun (NO_3^-). D'autre part, si le domaine de pH de la région tamponnée AB est presque identique dans les conditions (1) (5,65 à 6,25) et (2) (5,65 à 6,60), il est beaucoup plus élevé dans les conditions (3) (6,70 à 7,70) où la concentration en $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ est dix fois moins grande.

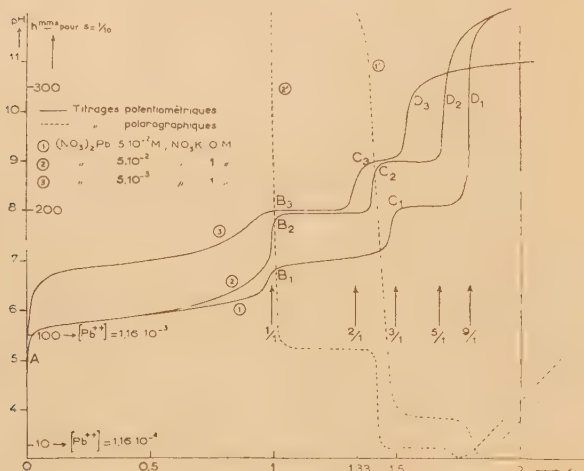


Fig. 5.

Ce résultat a d'ailleurs permis à TEYSSE-DRE-SOUCHAY (114) de vérifier expérimentalement la validité de la relation [7]. La précipitation du sel basique qui commence dès le début de l'addition d'alcali, est pratiquement complète pour $x = 1$, et doit croître linéairement avec x entre ces deux limites, d'où :

$$\frac{N_0}{c} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{N_1}{c} = 0$$

ce qui donne d'après la relation [7] :

$$\frac{\Delta N}{\Delta x} = \frac{N_0 - N_1}{c} = 1.$$

D'après ce calcul, les deux courbes de titrage 2 et 3 devraient être décalées d'une unité-pH puisque dans ce cas $\Delta \log c = 1$. C'est bien ce qui est vérifié expérimentalement avec une assez grande précision. Inversement, la rigoureuse application de la relation [7] prouve que le sel 1/1 est justiciable d'un produit de solubilité bien défini.

Nous verrons plus loin que c'est un ion basique bien défini ($\text{Pb}_4\text{O}_6^{++}$), du même type que celui que nous avons mis en évidence sur le perchlorate, qui est en équilibre avec ce nitrate basique 1/1. Il est à remarquer de plus que, dans la cas du perchlorate, on obtient aussi un saut de potentiel pour $x = 1$.

b) La position des points de transition C et D varie avec la concentration en NO_3K et en plomb.

Le tableau suivant donne la composition des sels basiques qui correspondraient à ces différents points d'équivalence :

$C_1 \rightarrow 3/1$	$D_1 \rightarrow 9/1$
$C_2 \rightarrow 2,4/1$	$D_2 \rightarrow 5,1$
$C_3 \rightarrow 2,2/1$	$D_3 \rightarrow 3,2/1$

Certaines de ces compositions salines correspondent approximativement aux sels 2/1 et 5/1 de HEUBEL (57) et BYE (12, 13), alors que d'autres répondent à des rapports fractionnaires dont nous donnerons plus loin l'interprétation.

Discussion et interprétation des résultats.

a) Sel basique B. — Il s'agit d'un sel du premier type (*) : sel assez peu soluble en équilibre avec des ions basiques de même composition. Il se forme un sel de constitution bien déterminée $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, $2\text{Pb}(\text{OH})_2$, (sel 1/1) bien cristallisé, assez soluble, en équilibre avec des ions basiques bien définis de même composition : $(\text{Pb}_4\text{O}_6)^{4+}$.

b) Sels basiques C et D. — Il s'agit probablement de sels à structure d'hydroxyde du type FEITKNECHT : les ions NO_3^- s'intercalent dans le réseau cristallin de l'hydroxyde par substitution des groupes OH^- . Cette substitution peut se faire de manière assez capricieuse, ce qui expliquerait la constitution changeante de certains, lorsque la composition du milieu varie.

Seule, une étude par les diagrammes X permettrait de résoudre ce problème. Remarquons toutefois que, si ces sels basiques présentent réellement une telle structure, la présence d'un excès d'ions NO_3^- dans le milieu où se fait la précipitation doit favoriser la pénétration de ceux-ci dans le réseau cristallin du sel basique. En conséquence, par échange avec les groupes OH du solide, il ne serait pas étonnant que la basicité apparente du sel basique diminue, lorsque $[\text{NO}_3^-]$ augmente.

C'est ce que nous avons tenté de réaliser dans l'expérience suivante :

Le sel basique C est préparé par addition de 1,5 équivalents de soude à du nitrate de plomb. Après agitation de 24 h pour assurer l'équilibre des deux phases, le précipité est filtré et lavé plusieurs fois. Environ 2 g de ce sel basique sont mis en suspension dans 50 cm^3 d'eau distillée bouillie. Le pH de la solution est mesuré à l'électrode de verre sous un énergique barbotage d'hydrogène, qui permet d'accélérer les équilibres. Après une heure d'agitation, il se fixe à 8,00.

On introduit alors 5 g de nitrate de potassium cristallisé dans la solution ($\rightarrow 3 \text{ N}$ en NO_3K). Le pH, de 8,08 (**) au début, monte lentement pour se fixer à 9,14 après 2 h d'agitation.

L'augmentation du pH a donc été de plus d'une unité lorsqu'on passe de $[\text{NO}_3^-] = 0$ à $[\text{NO}_3^-] = 1$. Si l'on ajoute ensuite 10 g de NO_3K ($\rightarrow 3 \text{ N}$ en NO_3K), le pH monte à nouveau, et se fixe à 9,55 après 2 h.

Il faut tenir compte d'autre part du fait que, après addition de NO_3K , la solubilité du sel basique C diminue environ 4 fois ($3 \cdot 10^{-4} \rightarrow 8 \cdot 10^{-5}$). Il serait donc logique d'observer une diminution de la concentration des ions OH^- en équilibre en solution avec le solide. Or c'est le contraire qui se produit, puisque nous venons de voir que $[\text{H}^+]$ diminue plus de dix fois. Ce phénomène ne peut être concevable que si des ions OH^- sont restitués à la solution, et remplacés dans le solide par des ions NO_3^- .

La solubilité et le pH étant de l'ordre de grandeur de la concentration des ions OH^- totaux apportés par la soude à ce stade du titrage ($7,5 \cdot 10^{-4}$ pour le titrage 3), il est logique de penser que l'introduction d'un excès de NO_3K puisse bouleverser partiellement la position des points d'équivalence relevés sur les courbes de titrage potentiométrique. Un tel phénomène n'aura pas lieu dans le cas du sel 1/1 qui est d'un type différent, ce qui est bien démontré par la constance de son point d'équivalence ($x = 1$), quel que soit $[\text{NO}_3^-]$.

En d'autres termes, ces sels basiques C et D doivent correspondre à un rapport $[\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$ bien défini dans

le solide, alors que le rapport $\frac{[\text{Pb}]}{[\text{OH}]}$ varie avec la concentration des ions NO_3^- des eaux-mères. Ce qui explique

(*) Voir dans l'introduction la distinction que nous avons faite entre les différentes catégories de sels basiques.

(**) Cette légère variation du pH (8,00 à 8,08) est due à l'augmentation de la force ionique et à la diminution de la température provoquées par le passage en solution de NO_3K cristallisé.

qu'il existe entre le sel basique 1/1 et l'hydroxyde une série de sels de structure définie, mais de compositions stoechiométriques ne correspondant pas à des nombres simples.

Il est possible enfin de faire une hypothèse supplémentaire; nous montrerons que le perchlorate de plomb donne naissance à des ions basiques, dont la constitution correspond exactement au nitrate 2/1 de HEUBEL et BYE. Les propriétés des ions NO_3^- étant très voisines de celles des ions ClO_4^- , il est probable que le sel 2/1 correspondant aux ions présents en solution, se forme le premier, puis, par suite de la plus petite solubilité du sel plus basique 3/1, ce dernier se forme à la longue, au moins partiellement. Il est tout à fait normal en effet que le premier acte corresponde à la formation d'un sel peu soluble de même constitution que les ions présents, suivie de la formation, après vieillissement, du sel plus basique moins soluble. Il doit en être de même pour le sel 5/1.

III. — ÉTUDE DU PREMIER PERCHLORATE BASIQUE SOLUBLE.

ClO_4PbOH (sel 1/1).

Le premier perchlorate basique de plomb très soluble donne naissance en solution à des ions basiques complexes que nous avons étudiés à l'aide de trois méthodes différentes :

A. — Étude spectrophotométrique.

Les relations utilisées, soit en cryoscopie, soit en potentiométrie, n'ont de valeur que si la solution étudiée est un mélange simple, en proportions variables, de deux ions seulement, à l'exclusion de tout autre. Nous avons vu que la méthode spectrophotométrique dans l'ultra-violet permet de s'en assurer. Ce premier contrôle fut abordé dans une note antérieure (33) à laquelle nous allons apporter quelques précisions expérimentales complémentaires.

En photographiant les spectres ultra-violet de l'ion simple ($x = 0$), et de l'ion basique ($x = 1$), il est à prévoir que, s'il existe une différence notable d'absorption entre ces deux sortes de particules, l'application de la méthode aura les meilleures chances de succès. Qualitativement, c'est ce dont nous nous sommes assurés en premier lieu.

Nous avons opéré sur des solutions de perchlorate de plomb 0,1 M avec des épaisseurs de cuves décroissant de 16 à 1 mm, et des solutions 0,04-0,02-0,01 M dans des cuves de 1 mm (*). Les concentrations et les épaisseurs étaient choisies de telle sorte que, après développement des plaques photographiques, chaque spectre présente, pour une même longueur d'onde, un noircissement mesurable avec précision au photomètre. Le temps de pose était de 2 mn.

On détermine ainsi la courbe d'absorption des solutions de perchlorate de plomb pur ($x = 0$) en traçant, en fonction de la longueur d'onde λ , exprimée en millimicrons μ , les valeurs du logarithme du coefficient d'absorption k données par la relation 1 (**) (Cf. formulaire).

On trace ensuite les courbes d'absorption des solutions de perchlorate de plomb de même concentration, neutra-

lisées par la soude dans un rapport x de 0,2-0,5 et 0,9 (fig. 6) (*).

Si l'ion basique en équilibre avec l'ion simple est unique, on est en droit d'appliquer, pour une longueur d'onde déterminée, la relation 2 (Cf. formulaire).



Fig. 6.

A l'aide de cette relation, nous avons calculé kc à partir de trois valeurs successives de ki , pour une série de longueurs d'onde connues. Quelques-unes, parmi les valeurs obtenues, sont consignées dans le tableau suivant :

TABLEAU I.

λ μ	x	$\log ki$	ki	$\log ks$	ks	$ks(1-x)$	$\log kc$
234	0,2	2,75	562	2,39	246	497	3,26
	0,5	3,01	1022			123	3,253
	0,9	3,22	1660			24,6	3,259
242	0,2	2,28	191	1,82	66,2	53	2,838
	0,5	2,58	380			33,1	2,841
	0,9	2,81	646			6,62	2,85
250	0,2	1,85	70,7	1,29	19,5	45,6	2,44
	0,5	2,16	144,6			9,75	2,43
	0,9	2,40	251,5			1,95	2,44
258	0,2	1,27	18,6	0,77	5,9	4,71	1,845
	0,5	1,60	40			2,95	1,87
	0,9	1,83	67,5			0,59	1,871
262	0,2	0,94	8,72	0,50	3,16	2,53	1,49
	0,5	1,24	17,4			1,58	1,50
	0,9	1,47	29,5			0,346	1,51

Les valeurs de $\log kc$ ainsi calculées sont remarquablement constantes, pour une même longueur d'onde, attestant par là la rigoureuse validité de la relation 2 appliquée au présent équilibre.

L'ion basique formé est donc unique, ou du moins prédominant entre 0 et 1 équivalent d'alcali par atome de plomb. Si d'autres espèces d'ions basiques coexistaient en

(*) Les coefficients d'absorption lumineuse n'étant pas influencés par la force ionique du milieu, nous n'avons pas ajouté de ClO_4 Na pour maintenir constante cette dernière.

(**) On détermine i_0 et i en photographiant à travers 5 écrans différents 16,8,4,2,1, qui fournissent une fraction connue de l'intensité incidente i_0 (l'écran 32 correspond à une intensité incidente totale).

(*) Même si on prend de sévères précautions pour se protéger du CO_2 de l'air lors de la préparation de ces perchlorates de basicités variables, les solutions obtenues sont toujours légèrement troubles. C'est pourquoi nous les avons préparées au dernier moment en utilisant les moyens de protection habituels contre CO_2 . Les liqueurs obtenues étaient filtrées directement dans la cuve en quartz au moment de la mesure spectrographique.

quantité appréciable avec celui-ci, les variations du coefficient d'absorption k_i devraient en effet obéir, pour chaque époque du titrage, à une loi beaucoup moins simple que celle exprimée par la relation 2.

Cette conclusion était d'ailleurs à prévoir. On constate en effet (fig. 6) que pour des longueurs d'onde comprises entre 230 et 260 μ , les courbes $\log k = f(\lambda)$, correspondant aux mélanges intermédiaires, se déduisent toutes les unes des autres par de simples translations parallèles à l'axe des ordonnées, ce qui prouve que k_s est presque toujours négligeable devant k_c , et qu'en première approximation, on aurait le droit d'appliquer la relation simplifiée :

$$k_i = kc.x.$$

Nous avons montré par ailleurs que cet ion basique unique, qui apparaît entre $x = 0$ et $x = 1$, est de la forme : $(\text{Pb}_4\text{O}_2)^{4+}$. La présente expérience exclut donc l'existence d'ions basiques intermédiaires entre l'ion simple Pb^{++} et l'ion basique $(\text{Pb}_4\text{O}_2)^{4+}$, tel l'ion $(\text{Pb}_3\text{OH})^{+++}$ correspondant au nitrate basique $3(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, sel 3/1, mis en évidence par A. BERTON (3). Cet auteur montra en effet, par des mesures de conductibilité recoupant des mesures thermiques, l'apparition d'une rupture de pente pour l'addition du quart de la quantité théorique de soude nécessaire au remplacement du plomb de la solution de nitrate par le sodium. Ce phénomène disparaît pour des concentrations c en $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ inférieures à $M/10$, ce qui est justement la concentration maxima à laquelle nous avons opéré. Malheureusement, pour des raisons d'ordre pratique, il ne nous a pas été possible d'opérer à des concentrations plus élevées. Il se peut qu'en raison de l'analogie du comportement des nitrates et perchlorates de plomb, pour $c > 0,1$ M l'ion $(\text{Pb}_3\text{OH})^{+++}$ existe, mais dans le domaine de concentrations où nous avons opéré, il paraît bien établi que cet ion se trouve en proportion négligeable vis-à-vis de l'ion basique dominant $[\text{Pb}_4\text{O}_2]^{4+}$.

B. — Étude cryoscopique.

Nous avons vu dans notre introduction que les phénomènes d'aggrégations ioniques sont règle générale, quand il s'agit d'ions basiques métalliques. Nous avons vu également que la méthode la plus pratique pour déterminer le degré de condensation était la cryoscopie en milieu salin. C'est pourquoi, nous étant assuré du caractère unique et bien défini du premier ion basique de plomb, il était logique de s'adresser en tout premier lieu à la cryoscopie, pour en préciser la constitution.

Dans ce but, nous avons effectué, dans l'eutectique ClO_4NH_4 -glace, une série de titrages cryoscopiques par l'ammoniaque, du perchlorate de plomb, à différentes concentrations. Pour éviter l'influence perturbatrice du gaz carbonique de l'air, les mesures furent effectuées sur des solutions renouvelées à chaque époque x du titrage (*).

La figure 7 donne les valeurs de l'abaissement Δ en fonction de x . La courbe se décompose en trois segments rectilignes limités par deux cassures nettes en C ($x = 1,33$) et en D ($x = 1,80$).

Remarquons tout de suite qu'aucun point singulier ne se manifeste pour $x = 1$ (formation stoechiométrique de ClO_4PbOH) alors que l'existence de celui-ci a été montrée par de nombreux auteurs. Cette anomalie peut être expliquée ainsi : au delà de $x = 1$, le second perchlorate basique, dont le point d'équivalence a lieu pour $x = 1,33$, est précipité dans de grandes proportions, en raison des basses températures qui diminuent sa solubilité. Nous avons vérifié, par l'analyse, qu'au point C, plus des trois quarts

du plomb d'origine ont été précipités (*). S'il n'y avait pas précipitation, l'abaissement devrait être en ce point quatre fois plus grand environ c'est-à-dire de l'ordre de 0,13 à 0,14 (**). Si les mesures cryoscopiques pouvaient être effectuées à des concentrations inférieures sans diminuer la sensibilité de la méthode, la solution resterait homogène jusqu'à $x = 1,33$, et une cassure nette apparaîtrait sur la courbe au point d'abscisse $x = 1$. (Cette courbe théorique est en traits discontinus sur la figure 7).

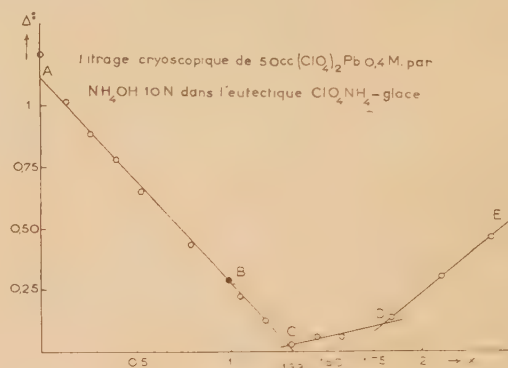


Fig. 7

1^o Branche AB : Les points expérimentaux se rangent sur une droite, sauf au début du titrage où l'hydrolyse du sel pur, libérant des ions H^+ , tend à augmenter légèrement les abaissments mesurés. C'est pourquoi nous avons calculé les abaissments du perchlorate de plomb pur par extrapolation de la partie rectiligne. On trouve 1^o,10, ce qui donne un abaissement moléculaire K de :

$$K = \frac{1,10}{0,04} = 27,5.$$

Au point B correspondant à la formation stoechiométrique de ClO_4PbOH ($x = 1$), l'abaissement est de 0^o,28, soit un abaissement moléculaire de :

$$K' = \frac{0,28}{0,04} = 7$$

valeur sensiblement égale au quart de celle du sel neutre, ce qui est l'indice, en première approximation, d'un degré de condensation de 4. Pour plus de rigueur, nous avons comparé les abaissments moléculaires à l'origine K_0 et K'_0 , en mesurant les abaissments cryoscopiques pour diverses concentrations : 0,4-0,3-0,2-0,1 M des perchlorates simples et basiques. Les courbes $K = f(c)$ de la figure 8 permettent de calculer ces valeurs par extrapolation. On a :

$$K_0 = 27 \quad \text{et} \quad K'_0 = 7,2.$$

Le nombre des particules en solution pour $x = 0$ est, à peu de chose près, quatre fois plus grand que pour $x = 1$. On doit donc admettre l'existence en forte proportion d'ions PbOH^+ tétracondensés. L'équation de formation du premier ion basique de plomb devrait donc se formuler :



(*) Aussitôt après la mesure cryoscopique, nous avons dosé le plomb restant en solution aux époques $x = 1,25$ et $x = 1,33$ et trouvé pour ces deux valeurs de x : $[\text{Pb restant}] = 0,248$ M et 0,093 M alors que la teneur en plomb total à l'origine était de 0,4 M, ce qui donne pour $x = 1,33$: $[\text{Pb restant}] = 1/4,3$.

(**) Remarquons que ce chiffre est approximativement la moitié de l'abaissement obtenu pour $x = 1$, ce qui constitue un premier indice de l'existence d'un second ion basique deux fois plus condensé que le premier dont la formation stoechiométrique aurait lieu pour $x = 1,33$.

(*) En effet il n'est pas possible de faire un titrage cryoscopique sur une seule solution : dans un tube forcément mal bouché du fait de la présence d'un agitateur, la carbonatation est négligeable lors de la première mesure, elle ne l'est plus à la deuxième ou troisième.

Par des mesures de nombre de transport, conductibilité et cryoscopie, REIFF-MULLER (92) (*) avaient déjà

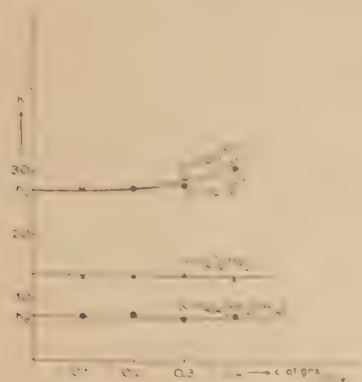
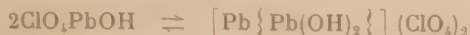


Fig. 8.

montré l'existence probable d'ions condensés, et avaient admis comme équation de réaction :



ce qui laisserait supposer un degré de condensation de 2, en contradiction avec nos conclusions. Ce chiffre ne découle d'ailleurs pas de l'expérience, mais de considérations théoriques. Quant aux mesures, elles ne furent pas effectuées à force ionique constante, et les mesures cryoscopiques en particulier furent faites dans l'eau pure, avec tous les inconvénients que cela peut représenter pour une interprétation rigoureuse.

2° Branche BC : Au delà de B, commence à précipiter le premier perchlorate basique $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb}$, $2\text{Pb}(\text{OH})_2$, dont le point d'équivalence a lieu en C ($x = 1,33$). En raison du manque de précision de la méthode cryoscopique, dès que la concentration saline est inférieure à 10^{-1} M, les ions basiques en équilibre avec ce sel ne pourront pas être étudiés par cette méthode, car il n'est pas assez soluble à la température où l'on opère. Nous verrons plus loin qu'à température ordinaire la potentiométrie pourra nous fournir des renseignements plus précis.

3° Branche CD : Précipitation à partir de C d'un troisième perchlorate basique très peu soluble, dont le point d'équivalence D ne peut pas être déterminé avec une précision suffisante. Au delà de D ($x = 1,8$ environ), l'abaissement cryoscopique augmente linéairement, proportionnellement à l'addition de l'ammoniaque qui reste libre en solution.

C. — Étude potentiométrique.

Les mesures de pH en fonction de la dilution, effectuées à différentes époques du titrage du perchlorate de plomb par la soude entre $x = 0,1$ et $x = 0,9$, ont corroboré d'une manière satisfaisante les résultats spectrophotométriques et cryoscopiques concernant la structure du premier ion basique de plomb.

Nous sommes partis d'une solution 0,2 M en perchlorate de plomb, et 2 M en perchlorate de sodium, que nous additionnons de soude 1 N en quantité variable, puis d'eau distillée bouillie, de façon à obtenir une solution 0,1 M en cation Pb^{++} et 1 M en ClO_4Na . Soit x le nombre de molécules de soude employées par molécule de sel neutre. Pour les diverses époques x du titrage, nous avons effectué

(*) WEINLAND-STROH (120) ainsi que GRILLOT (49) se basant sur l'électro-conductibilité très voisine de solutions de ClO_4PbOH et $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ à mêmes concentrations conclurent aussi à une bicondensation des ions PbOH^+ . Mais la mobilité des ions $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2]^{++}$ et Ba^{++} est-elle bien du même ordre de grandeur ?

trois dilutions successives dans les rapports 1/2, 1/4 et 1/8 avec ClO_4Na 1 M.

On obtient ainsi quatre courbes parallèles entre $x = 0$ et $x = 1$ (fig. 9). La fonction $\text{pH} = f(\log V - \log V_0)$ est représentée pour chaque valeur de x , par une série de droites (*) (fig. 10). Le nombre mentionné sur la figure pour chacune de ces droites, donne la variation extrapolée du pH pour une dilution de 10.

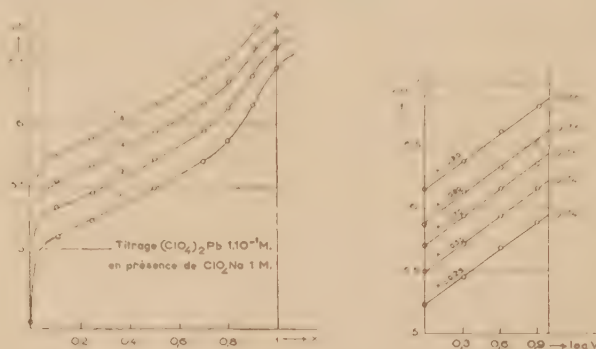


Fig. 9 et 10.

Les pentes de ces droites concordent remarquablement bien et donnent pour moyenne 0,75 unités pH pour $\Delta \log V = 1$.

Dans ce cas, la réaction s'écrit :



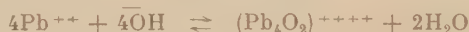
D'après la relation [5], on a :

$$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta \log V} = \frac{n - n'}{P} = 0,75$$

$P = n$, puisqu'il faut un ion $\bar{\text{O}}\text{H}$ par atome de Pb pour former l'ion basique PbOH^+ , et $n' = 1$, puisque l'ion simple Pb^{++} n'est pas condensé. Il vient :

$$n = 4$$

En accord avec les mesures cryoscopiques, nous retrouvons bien une tétracondensation du premier ion basique de plomb :



aux molécules d'eau près.

Remarquons que l'application de la relation [7] entre $x = 0$ et $x = 1$ donnerait des résultats identiques, puisque la relation de BYE n'est qu'un cas particulier de la relation générale de SOUCHAY-TEYSSÈRE (**).

Par contre, il est plus intéressant de constater que la relation [7] appliquée à la région hétérogène du titrage comprise entre $x = 1$ et $x = 1,66$ permet une nouvelle vérification de l'état de condensation des ions en $x = 1$. Le choix de cet état final repose sur le fait que, pour $x = 1,66$, la précipitation est totale, ce qui simplifie les calculs, puisque l'on peut poser :

$$\frac{N_{1,66}}{c} = 0$$

(*) La variation linéaire du pH avec la dilution constitue une preuve supplémentaire à l'appui du caractère unique de l'ion basique engendré entre $x = 0$ et $x = 1$.

(**) Si on trace la courbe $\delta \text{pH} / \delta \log c$ en fonction de x entre les deux points extrêmes $x = 0$ et $x = 1$, l'intégrale cherchée sera égale à l'aire déterminée par cette courbe (en faisant $d \log c = 1$) et l'axe des abscisses. Il est bien évident que cette aire est égale à 0,75, et qu'en conséquence N_1 , nombre de particules existant en solution pour $x = 1$, est égal au 1/4 de N_0 , nombre de particules au stade $x = 0$.

Le nombre de molécules N_1 au point d'abscisse $x = 1$ est donné par la relation :

$$\frac{N_{1,66} - N_1}{c} = \int_1^{1,66} \frac{d pH}{d \log c} dx.$$

En utilisant les résultats fournis par les courbes $pH = f(\log V)$ des figures 18 et 20, on peut tracer la courbe $\Delta pH / \Delta \log c = f(x)$, à laquelle on prend soin d'affecter une échelle identique de coordonnées (fig. 11).

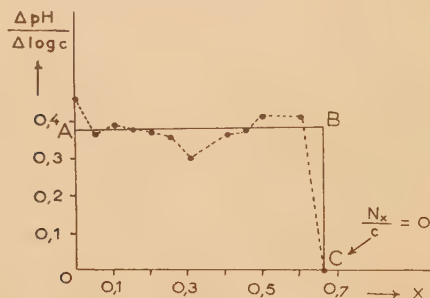


Fig. 11.

Le rectangle OABC délimite une surface approximativement égale à celle donnée par les points expérimentaux. Sa surface est :

$$-0,38 \times 0,66 = -0,253 = -\frac{N_1}{c}.$$

D'où :

$$N_1 \neq 1/4.$$

A l'époque du titrage $x = 1$, le nombre des particules en solution est donc le quart du nombre de particules c à l'origine, preuve nouvelle de la tétracondensation des ions $PbOH^+$.

IV. — SUR LA SOLUBILITÉ DU NITRATE BASIQUE 1/4: $NO_3 PbOH$.

CONSTITUTION DES IONS CORRESPONDANTS.

Le problème se pose maintenant de savoir si les ions basiques en équilibre avec le premier nitrate basique peu soluble sont du même type que les précédents, ce qui aurait pour incidence de montrer l'indépendance de la structure de ces ions basiques vis-à-vis de la nature de l'anion.

Si l'ion basique en équilibre avec le premier nitrate basique $NO_3 PbOH$ est n fois condensé, le produit de solubilité $\mathcal{G}$ de ce sel s'écrit :

$$[(PbOH)_n^+] [NO_3^-]^n = \mathcal{G}.$$

Si dans une telle expression, on fait varier la concentration de l'anion, la relation [15] nous renseignera sur la valeur de n .

$NO_3 PbOH$ est préparé par addition de la quantité théorique de soude à une solution de nitrate de plomb pur.

Le mélange de ces solutions, préparées dans de l'eau distillée bouillie, est effectué sous barbotage d'hydrogène. Après 24 h d'agitation à l'abri de l'air dans un flacon paraffiné, le précipité est recueilli sur plaque en verre fritté, lavé très rapidement (pour éviter autant que possible l'action du CO_2 de l'air), puis introduit aussitôt, par petites portions, dans une série de flacons paraffinés conte-

nant un mélange, en proportions variables, de nitrate et perchlorate de calcium décarbonatés. La concentration de $(NO_3)_2 Ca$ varie entre 5.10^{-1} et 5.10^{-2} M, la concentration totale en Ca^{++} , assurée par l'apport de $(ClO_4)_2 Ca$, est constamment de 5.10^{-1} M. Afin d'accélérer l'équilibre solide-solution, les flacons sont soumis à une agitation énergétique de 24 h. On prélève alors, dans chaque flacon, 10 cm³ de la solution surnageante préalablement filtrée, on ajoute 5 cm³ $NO_3 H$ 1 N + 2 cm³ de gélatine à 2 ‰, et on complète à 20 cm³. La teneur en plomb de ces solutions est obtenue au polarographe après barbotage d'hydrogène (*). Les valeurs s obtenues représenteront le plomb total passé en solution.

Les points expérimentaux de la fonction (**)

$$-\log(y + s) = f(-\log s)$$

se situent d'une manière satisfaisante (fig. 12), sur une droite de pente très voisine de -4 , ce qui, d'après la relation 15, est l'indice d'un degré de condensation de 4.

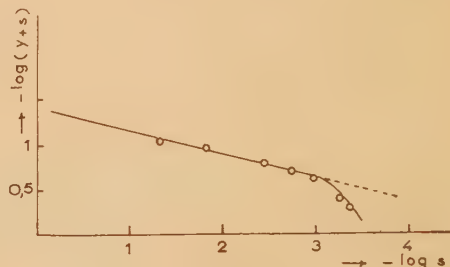


Fig. 12.

Les ions basiques de plomb, en équilibre avec le nitrate basique 1/4 peu soluble, seraient donc, comme en milieu homogène (perchlorate), de la forme : $[Pb_4O_2]^{4+}$. L'équation de dissociation ionique de ce sel basique doit donc s'écrire :



On remarque qu'aux fortes concentrations en ions NO_3^- [$(y + s) > 4.10^{-1}$ M], les points expérimentaux s'éloignent de la droite, ce qui pourrait s'expliquer par l'apparition d'une association complexe $[Pb_4O_2]^{4+}$ et NO_3^- , analogue à celle qui fut mise en évidence par NÄSANEN (81) et RIGHELATTO-DAVIES (94) sous la forme de complexes « nitrate » ($PbNO_3$)⁺. A forte concentration en ions NO_3^- , les ions Pb^{2+} résultant de la faible dissociation des ions basiques tétracondensés, seraient complexés par les anions pour donner des ions « nitrate ». Pour rétablir l'équilibre, une fraction du précipité se redissout, ce qui expliquerait l'augmentation anormale de solubilité constatée pour $(y + s) > 4.10^{-1}$. Cette valeur est d'ailleurs assez proche de celle qui fut avancée par les auteurs finlandais et anglais, et à partir de laquelle le complexe $(PbNO_3)^+$ commence à apparaître (***).

(*) Nécessaire à la suppression de la vague de l'oxygène dissous.

(**) Rappelons que $y = [NO_3^-]$ introduit en excès (exprimé en ions-g/l). Il faudra évidemment tenir compte dans la valeur des ordonnées de $[NO_3^-]$ libéré par la solubilisation du sel basique, c'est-à-dire s , puisque dans le solide $[Pb] = [NO_3^-]$.

(***) Remarquons qu'il serait possible de ranger très approximativement les 3 derniers points aberrants sur une droite de pente voisine de 1, ce qui pourrait faire penser à la formation d'un ion basique « monomère », quand la concentration en Pb baisse. Cette hypothèse ne nous paraît pas devoir être retenue, car comme nous le verrons au paragraphe suivant, le passage de l'ion basique condensé à l'ion monomère n'a lieu que pour des valeurs de $c < 10^{-6}$ ce qui est bien inférieur à la concentration du Pb dans les solutions présentes (5.10^{-4}).

V. — ÉTUDE DE L'HYDROLYSE DU NITRATE. DÉTERMINATION DES ZONES DE STABILITÉ ET DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE DES IONS BASIQUES CONDENSÉS.

Les résultats précédents nous ont permis de conclure à une forme unique $[\text{Pb}_4\text{O}_6]^{4+}$ du premier ion basique de plomb, quel que soit l'anion NO_3^- ou ClO_4^- .

Le problème se posait alors de savoir si, à très forte dilution, apparaissait un ion basique non condensé ou si, au contraire, on passait brusquement du stade ion basique condensé au stade ion métallique simple. C'est par mesure de pH en fonction de la dilution sur le nitrate de plomb pur que nous avons pu résoudre cette question.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'hydrolyse de ce sel. Citons DENHAM-MARRIS (26) dont les mesures de pH furent faites à l'électrode à quinhydrone, H. GUITER (50) qui les fit à l'aide d'indicateurs colorés, CRANSTON-BROWN (23) à l'électrode de verre.

Quelle que soit la technique utilisée, toutes les mesures ont été effectuées dans l'eau pure, avec les complications et les approximations que cela représente pour les calculs de coefficients d'activité. Seul, K.J. PEDERSEN (83) effectua un certain nombre d'expériences en présence d'un électrolyte indifférent stabilisant la force ionique, mais dans des limites très étroites de concentrations en nitrate de plomb.

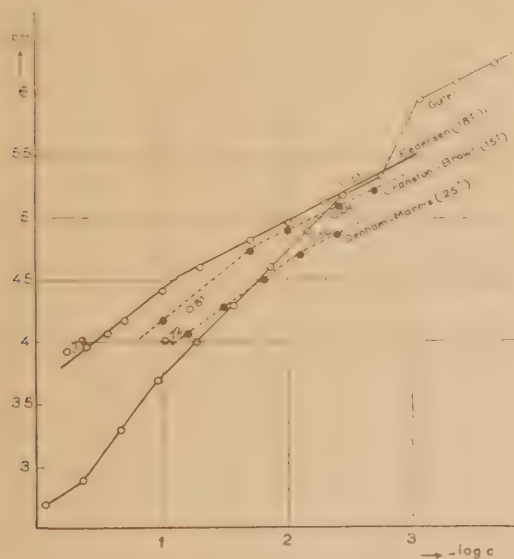


Fig. 13.

Nous avons traduit sous la forme $\text{pH} = f(-\log c)$ et consigné sur les courbes de la figure 13 les résultats expérimentaux de ces différents auteurs. Il est notoire que les valeurs du pH correspondant à des concentrations salines données sont peu concordantes. De telles divergences peuvent être dues à plusieurs causes : méthode de mesures utilisée (*), précautions opératoires, degré de pureté du sel étudié, etc.

Ainsi, certains de ces auteurs ne signalent pas avoir pris de précautions spéciales contre le CO_2 de l'air, ou bien contre la dissolution des silicates du verre au cours des

opérations de purification du sel, et même au cours des mesures. Une très faible impureté de l'ordre de 10^{-5} ions H^+ /litre est du même ordre que l'effet d'hydrolyse et doit donc être évitée. Lors de la purification, l'élévation de température nécessaire à la dissolution du sel entre chaque cristallisation augmente l'hydrolyse, le produit cristallisé obtenu est alors souillé de nitrate basique qui tamponne la solution à un pH trop élevé. Inversement, l'addition, au cours de cette même opération, d'acide nitrique, dans le but de retrograder l'hydrolyse, introduit des impuretés acides dans le nitrate préparé. D'autre part, si au cours des cristallisations l'influence du CO_2 de l'air est négligeable, car en solution concentrée le pH est assez bas, il en est tout autrement pendant les mesures. En effet, au cours des dilutions, le pH monte rapidement au delà de 5, ce qui est de même ordre de grandeur que le pK de l'acide carbonique. Enfin la dissolution, même très faible, des silicates du verre, fournit des ions OH^- et fait croître l'hydrolyse.

Cette discussion prouve combien sont variés les facteurs susceptibles de bouleverser les mesures, et à quel point les précautions expérimentales devront être sévères dans un milieu aussi peu tamponné (*).

1° Purification et mise en solution du nitrate de plomb.

CRANSTON-BROWN (23), après avoir effectué plusieurs préparations de nitrates divers dans des milieux d'acidités différentes, recommandent d'opérer avec des solutions dont la teneur en acide nitrique est 100 fois plus élevée que celle des ions H^+ libérés par l'hydrolyse du sel. Dans ces conditions, il est possible, au cours de la dissolution des cristaux, d'élever la température jusqu'à 70° sans obtenir de formation partielle de sel basique. De plus, les traces d'acide nitrique entraînées au cours de la cristallisation, restent négligeables, après dissolution, vis-à-vis de l'effet d'hydrolyse.

Le pH des solutions concentrées de nitrate de plomb étant de l'ordre de 4, nous avons dissous à chaud ($t < 70^\circ$) du nitrate pur « Prolabo » dans le minimum de NO_3H N/100. Cette solution est filtrée à chaud, puis recristallisée en refroidissant rapidement et en agitant, afin d'obtenir des microcristaux. Dans ces conditions, l'entraînement des eaux-mères, au cours de la cristallisation, est très limité. Les cristaux sont essorés énergiquement. On effectue ainsi cinq cristallisations successives dans les mêmes conditions (**). Le dernier essorage est effectué avec un piège à CO_2 , et les cristaux obtenus sont lavés à l'alcool, et séchés 48 h dans un exciccateur à Cl_2Ca .

Après détermination du titre de la préparation, on pèse la quantité calculée de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ que l'on dissout dans un volume connu d'eau bidistillée de façon à obtenir une solution $2 \cdot 10^{-4}$ M. La mise en solution s'effectue sous borbottage d'azote, dans un flacon paraffiné et bouché à l'éméri.

Nous avons utilisé le nitrate de baryum comme agent de dilution. Cet électrolyte est, comme $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, bi-univalent et correspond à un cation d'une mobilité et d'un rayon ionique très proches de ceux du plomb, ce qui permettra de négliger les variations du coefficient d'activité au fur et à mesure de la dilution.

La solution de nitrate de baryum est préparée à partir de sel pur pour analyse « Prolabo », recristallisé deux fois dans l'eau bidistillée et séché à l'étuve à 50° . Comme pour $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, la mise en solution s'effectue dans l'eau bidistillée, et la conservation dans des flacons paraffinés, bouchés à l'éméri.

(*) CRANSTON-BROWN et K. J. PEDERSEN qui ont observé les précautions opératoires les plus rigoureuses (PEDERSEN a même calculé le degré d'impureté acide ou basique de ses préparations) ont obtenu les mesures relativement les plus concordantes, mais encore assez éloignées en valeur absolue.

(**) On pèse 0,66 g du nitrate obtenu que l'on dissout dans 20 cm³ d'eau bidistillée. Les produits des 4^e et 5^e cristallisations donnent dans ces conditions un pH constant de 4,40 à l'électrode de verre.

(*) Ainsi H. GUITER (50) effectua des mesures de pH à l'aide d'indicateurs colorés, ce qui supposerait en toute rigueur une concentration du colorant négligeable par rapport à celle du sel en solution. Une telle condition n'est certainement pas réalisée lors des mesures faites par cet auteur sur des solutions où $c < 10^{-3}$. D'autre part, il nous paraît illusoire de classer les phénomènes hydrolytiques en plusieurs tranches délimitées par des segments de droites aussi bien définis que ceux tracés par cet auteur, si l'on tient compte de la précision très relative des mesures colorimétriques du pH.

2° Mesures de pH en fonction de la dilution.

Les mesures sont effectuées à l'électrode de verre à 20° C. Le prélèvement des solutions est fait par siphonage avec suppression de gaz inerte, les flacons paraffinés contenant les solutions titrées de $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ et $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, étant en relation avec des microburettes munies du dispositif habituel de protection contre le CO_2 de l'air. Le mélange des deux solutions a lieu sous barbotage d'azote, dans une cellule paraffinée à cinq tubulures. L'étanchéité de la cellule n'étant pas toujours rigoureuse, il est préférable de poursuivre le barbotage gazeux pendant quelques minutes avant la mesure, afin d'éliminer l'air qui aurait pu pénétrer dans la cellule.

Nous sommes partis d'une solution 2.10^{-1} M en $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, que nous diluons avec du $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ de même teneur de façon à obtenir une succession de concentrations en plomb comprises entre 2.10^{-1} M et $2.5.10^{-4}$ M (*). La force ionique, de l'ordre de 0,6, reste constante.

Nous avons d'autre part effectué une série de mesures analogues à force ionique dix fois plus faible ($\mu \neq 0,06$). Nous sommes partis, dans ce cas, de solutions 2.10^{-2} M en $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, diluées par du $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ 2.10^{-2} M.

Les résultats expérimentaux sont consignés sur la figure 14.

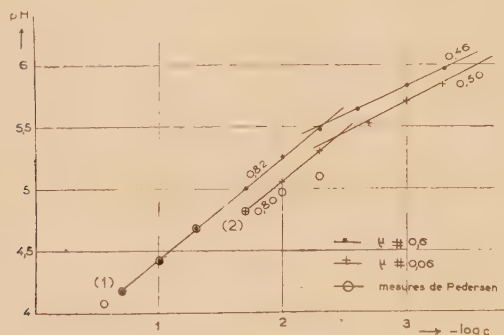


Fig. 14.

Ces mesures ont été effectuées immédiatement après le mélange des solutions. Signalons cependant que celles relatives aux solutions 1 et 5 furent reproduites après huit jours de vieillissement dans des flacons paraffinés bouchés émeri. Les valeurs du pH restaient identiques aux précédentes à 0,03 unité près.

Dans le même esprit, KOLTHOFF et KAMEDA (67) avaient déjà signalé que le pH d'hydrolyse du sulfate de zinc restait parfaitement constant après un vieillissement de plusieurs mois. Cette vérification atteste qu'ici l'équilibre est immédiat, ce qui était d'ailleurs prévisible, puisqu'il s'agit d'un équilibre ionique en phase homogène.

3° Interprétation des mesures.

Les valeurs obtenues à force ionique 0,6 (courbe I) se rangent sur deux droites concourantes, dont les pentes sont respectivement :

0,82 unité-pH pour une dilution de 10
et 0,46 — — — — — 10

On devrait trouver d'après la relation 13 une pente théorique de 0,80 unité-pH si la valeur du degré de condensation n' de l'ion basique issu de l'hydrolyse était de 4, et une pente de 0,50 si $n' = 1$.

(*) Au delà de cette dilution, les pH mesurés ne sont pas reproductibles. En effet, à de telles concentrations, les impuretés, acides ou basiques, introduites malgré les précautions décrites, ne sont plus négligeables devant l'effet de l'hydrolyse.

La rupture de pente observée serait caractéristique de deux équilibres distincts dépendant de la concentration en plomb total :

a) Pour $c > 1.10^{-2}$: prédominance d'ions basiques tétracondensés dont l'équation de formation s'écrit :



b) Pour $c < 5.10^{-3}$ (*) : prédominance d'ions basiques monomères :



c) Pour $10^{-2} > c > 5.10^{-3}$, il est à préjuger que les ions « tétra » et « mono » existent à des concentrations du même ordre de grandeur.

Une telle interprétation est d'ailleurs confirmée par la courbe 2 ($\mu \neq 0,06$), qui présente aussi deux branches de pentes respectives 0,81 et 0,50.

Ce parallélisme atteste que la nature des ions basiques issus de l'hydrolyse ne dépend en aucune façon de l'activité du milieu.

4° Calcul des constantes d'équilibre et contrôle théorique des résultats expérimentaux.

Dans le but de contrôler des résultats expérimentaux, calculons les valeurs des constantes d'hydrolyse K_1 et K_2 . On a :

$$\frac{[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+} [\text{H}]^4}{[\text{Pb}^{++}]^4} = K_1 \quad [16]$$

$$\frac{[\text{PbOH}^+] [\text{H}]}{[\text{Pb}^{++}]} = K_2 \quad [17]$$

$$4[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+} + [\text{PbOH}^+] + [\text{Pb}^{++}] = c \quad [18]$$

$$[\text{H}] = 4[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+} + [\text{PbOH}^+] \quad [19]$$

système de quatre équations à quatre inconnues d'où l'on peut tirer $[\text{H}]$. Soustrayons membre à membre les relations 18 et 19. On a :

$$[\text{Pb}^{++}] = c - [\text{H}]$$

puisque en tout point de la courbe $[\text{H}]$ est négligeable devant c .

En remplaçant dans 16 et 17, on a :

$$[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+} = K_1 \frac{c^4}{[\text{H}]^4} \quad [20]$$

$$[\text{PbOH}^+] = K_2 \frac{c}{[\text{H}]} \quad [21]$$

d'où :

$$[\text{H}] = 4K_1 \frac{c^4}{[\text{H}]^4} + K_2 \frac{c}{[\text{H}]} \quad [22]$$

Nous avons choisi deux points assez éloignés sur la première branche de la courbe 1 (fig. 14) :

$$c = 2.10^{-1} \rightarrow \text{pH} = 4,19$$

et

$$c = 1.10^{-2} \rightarrow \text{pH} = 5,24$$

et avons calculé K_1 en remplaçant c et $[\text{H}]$ par leur valeur

(*) Ce qui représente une concentration réelle en ions basiques de 5.10^{-6} exprimée en atomes de plomb/litre pour $c = 1/10^{-2}$ et 3.10^{-6} pour $c = 5.10^{-3}$ (voir 5° paragraphe).

dans la relation [22]. On trouve :

$$K = 1,78.10^{-10}$$

force ionique $\neq 0,6$.

De même, pour la deuxième branche de pente 0,50, on calcule K_2 à partir des points :

$$2,5.10^{-3} \rightarrow \text{pH} = 5,62$$

$$5.10^{-4} \rightarrow \text{pH} = 5,98$$

ce qui donne :

$$K_2 = 2,18.10^{-10}$$

à force ionique $\neq 0,6$.

Des calculs analogues nous ont permis de déterminer K'_1 et K'_2 à force ionique $\neq 0,06$.

Nous avons trouvé :

$$K'_1 = 8,9.10^{-10}$$

$$K'_2 = 4,3.10^{-9}$$

A partir de la relation [22], nous avons calculé, connaissant K_1 et K_2 ainsi que c , la concentration en ions H^+ en

ions basiques « mono » et « tétra » sont du même ordre de grandeur. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de calculer le rapport entre la proportion d'ions Pb^{++} transformés soit en ions « mono », soit en ions « tétra ».

En divisant membre à membre les relations 20 et 21, et sachant qu'à tout moment un ion « mono » correspond à quatre ions « tétra », il vient :

$$\frac{[\text{Tétra}]}{[\text{Mono}]} = \frac{4K_1}{K_2} \frac{c_1}{[H]} \quad [23]$$

De cette équation, nous tirerons le rapport des concentrations en ions basiques « tétra » et « mono », pour différentes teneurs en $(NO_3)_2Pb$ à l'origine. Les calculs ont été faits à partir de la courbe $\text{pH} = f(-\log c)$ expérimentale et théorique (voir tableau III).

Il résulte de ces données numériques, conformément à notre première interprétation des courbes de la figure 14, que les concentrations des ions basiques « tétra » et « mono » sont du même ordre de grandeur lorsque

$$1.10^{-2} > c > 5.10^{-3}$$

Pour les solutions plus concentrées ($c > 1.10^{-2}$), les ions « tétra » prennent une importance croissante, tandis

TABLEAU II.

$\mu = 0,6$			$\mu \neq 0,06$		
c	pH interpolé sur courbe expérimentale	pH calculé	c	pH interpolé sur courbe expérimentale	pH calculé
2.10^{-1}	4,18	4,180	2.10^{-2}	4,81	4,810
1.10^{-1}	4,42	4,416	1.10^{-2}	5,06	5,034
5.10^{-2}	4,68	4,649	5.10^{-3}	5,30	5,232
2.10^{-2}	5,00	4,952	2.10^{-3}	5,53	5,493
1.10^{-2}	5,25	5,173	1.10^{-3}	5,69	5,665
5.10^{-3}	5,48	5,385	5.10^{-4}	5,84	5,823
$2,5.10^{-3}$	5,64	5,580	$2,5.10^{-4}$	6,00	5,985
1.10^{-3}	5,82	5,810			
5.10^{-4}	5,96	5,975			
$2,5.10^{-4}$	6,11	6,130			

tout point de la courbe $\text{pH} = f(-\log c)$. Les résultats des calculs sont consignés dans le tableau II

que les ions « mono » disparaissent graduellement. Dans les solutions de titre inférieur à 5.10^{-3} , les ions « tétra »

TABLEAU III.

$\mu \neq 0,6$					$\mu \neq 0,06$				
c	$c/[H^+]$ expérimenté	$c/[H^+]$ théorique	$\frac{[\text{tétra}]}{[\text{mono}]}$ expérimenté	$\frac{[\text{tétra}]}{[\text{mono}]}$ théorique	c	$c/[H^+]$ expérimenté	$c/[H^+]$ théorique	$\frac{[\text{tétra}]}{[\text{mono}]}$ expérimenté	$\frac{[\text{tétra}]}{[\text{mono}]}$ théorique
2.10^{-1}	$3,1.10^3$	$3,1.10^3$	9,75	9,75	2.10^{-2}	$1,29.10^3$	$1,29.10^3$	1,78	1,78
1.10^{-1}	$2,63.10^3$	$2,63.10^3$	6	6	1.10^{-2}	$1,15.10^3$	$1,07.10^3$	1,26	1,02
5.10^{-2}	$2,34.10^3$	$2,23.10^3$	4,15	3,6	5.10^{-3}	$1,00.10^3$	$8,5.10^2$	0,83	0,51
2.10^{-2}	$2,00.10^3$	$1,79.10^3$	2,62	1,88	2.10^{-3}	$6,8.10^2$	$6,18.10^2$	0,26	0,195
1.10^{-2}	$1,74.10^3$	$1,50.10^3$	1,73	1,15	1.10^{-3}	$4,9.10^2$	$4,67.10^2$	0,098	0,085
5.10^{-3}	$1,53.10^3$	$1,22.10^3$	1,22	0,65	5.10^{-4}	$3,46.10^2$	$3,3.10^2$	0,034	0,030
$2,5.10^{-3}$	$1,09.10^3$	$9,5.10^2$	0,425	0,28	$2,5.10^{-4}$	$2,50.10^2$	$2,38.10^2$	0,013	0,013
1.10^{-3}	$6,62.10^2$	$6,45.10^2$	0,095	0,088					
5.10^{-4}	$4,55.10^2$	$4,72.10^2$	0,031	0,034					

Les points expérimentaux et calculés concordent assez remarquablement sauf aux environs immédiats de la casure, c'est-à-dire dans la région où les concentrations en

sont en minorité et, pour les grandes dilutions, il ne doit pratiquement plus rester en solution que des ions monomères $PbOH^+$.

5° Variation du degré d'hydrolyse avec la dilution.

En tout point de la courbe $\text{pH} = f(-\log c)$, le degré d'hydrolyse α est donné par la relation :

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c}$$

Les valeurs de α ont été déterminées à partir des « valeurs calculées » du pH. On trouvera (fig. 15) les valeurs de α en fonction de $-\log c$, pour des forces ioniques $\mu \neq 0,6$ et 0,06. Nous avons tracé aussi la courbe issue des valeurs expérimentales obtenues par PEDERSEN (83) dans l'eau pure, donc à force ionique non constante. On constate que notre courbe effectuée à la plus faible force ionique se rapproche de celle de PEDERSEN, ce qui est parfaitement logique.

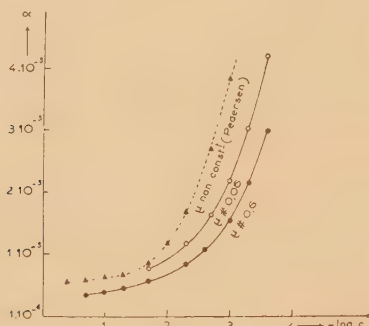


Fig. 15.

D'après ces considérations, la concentration réelle des ions basiques en solution issus de l'hydrolyse du nitrate de plomb dans la région du passage de l'ion « tétra » à l'ion « mono » ($c = 5 \cdot 10^{-3}$), est égale à une concentration de l'ordre de $3 \cdot 10^{-6}$ ion-g/l. Il n'est donc pas étonnant que nous ayons constaté, au paragraphe consacré à la solubilité du premier nitrate basique de plomb 1/1, que les ions en équilibre avec ce dernier sont du type « tétra », et non pas « mono » puisque la solubilité de ce sel est bien supérieure à cette valeur limite de $3 \cdot 10^{-6}$.

6° Critique des hypothèses de PEDERSEN.

Parmi les mesures effectuées par PEDERSEN (83), trois seulement le furent dans les mêmes conditions que les nôtres ($\mu \neq 0,6$) et correspondent exactement (à 0,01 unité pH près) à nos mesures 1, 2 et 3 (points cerclés sur la figure 14). Des trois valeurs que cet auteur donna pour $\mu \neq 0,06$, la première seulement est en accord avec les nôtres. Si l'on tient compte des divergences importantes entre les résultats expérimentaux des autres auteurs (fig. 13) qui n'opèrent pas avec des précautions aussi sévères, la concordance assez satisfaisante de nos résultats mutuels paraît être un argument en faveur de la rigueur de notre mode opératoire.

D'autre part, PEDERSEN formule le produit de solubilité $\mathcal{L}$ du nitrate basique suivant une relation que nous n'estimons pas conforme à la réalité :

$$\mathcal{L} = [\text{Pb}^{++}] [\text{NO}_3^-] [\text{OH}] = \frac{[\text{Pb}^{++}] [\text{NO}_3^-]}{[\text{H}^+]}$$

Une telle écriture suppose en effet une dissociation totale des ions basiques en ions simples, ce qui est en désaccord avec nos expériences.

Opérant sur des solutions saturées, pour lesquelles le

nombre d'équivalent de soude ne dépasse jamais le 1/10 de la concentration du $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, PEDERSEN a montré que $\mathcal{L}$ restait constant. Un tel résultat, quoiqu'issu d'hypothèses différentes des nôtres, peut parfaitement se justifier en partant de nos propres hypothèses. En effet, nous avons vu que l'expression de la constante d'hydrolyse pour $c > 10^{-2}$, est de la forme :

$$\frac{[\text{Pb}_2(\text{OH})_2]}{[\text{Pb}^{++}]^2} = k_h$$

et celle du produit de solubilité k_s :

$$[\text{Pb}_2(\text{OH})_2] [\text{NO}_3^-]^4 = k_s$$

d'où en remplaçant :

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Pb}^{++}]^2 [\text{NO}_3^-]^4} = \frac{k_h}{k_s} \rightarrow \frac{[\text{Pb}^{++}] [\text{NO}_3^-]^4}{[\text{H}^+]^2} = K$$

A partir de nos propres conceptions, on trouve donc aussi une constante pour l'expression du produit de solubilité formulée suivant le mode PEDERSEN.

Cette discussion montre avec quelle circonspection ces problèmes doivent être traités, car, comme on vient de le voir, l'expérience peut très bien justifier des hypothèses tout à fait différentes (*).

7° Recoupement des résultats expérimentaux.

A la lumière des résultats obtenus par la présente méthode, nous avons effectué un contrôle théorique de nos mesures antérieures, concernant la région tamponnée de la courbe de titrage du perchlorate de plomb par la soude (III C).

Ayant montré que, quel que soit l'anion, le premier ion basique formé est toujours du même type : $[\text{Pb}_2\text{O}_2]^{4+}$, il doit être possible, connaissant la constante d'hydrolyse K_1 du nitrate, de retrouver par le calcul la courbe de titrage expérimentale (fig. 9) du perchlorate, dans les mêmes conditions de force ionique (**).

Ainsi, connaissant $K_1 = 1,78 \cdot 10^{-19}$, calculons à l'aide de la relation 1 du paragraphe 4 quel serait le pH de la solu-

(*) Nos expériences ne nous permettent pas de conclure à l'existence d'ions $(\text{Pb}_2\text{OH})^{++}$ signalés par PEDERSEN. Cet ion correspond au sel $3(\text{NO}_3)_3\text{Pb}$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ mentionné par A. BERTON (3) et dont nous avons par ailleurs critiqué la stabilité (III. A).

(**) Si K_1 a été déterminé sur le nitrate dans un milieu où la force ionique était maintenue constante par $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ $2 \cdot 10^{-1}$ M, la courbe de titrage du perchlorate avait été effectuée dans ClO_4 Na 1 M. La force ionique de ces deux milieux est sensiblement différente. Cependant les expériences suivantes nous ont montré que cette légère variation n'influait que très faiblement la valeur du pH obtenu à l'électrode de verre. En raison du mode opératoire moins délicat, nous avons effectué ce contrôle sur un autre type d'ions basiques : $[(\text{CO}_3)_2\text{O}]^{++}$. La solution de nitrate d'uranyle était 0,2 M et contenait 0,25 équivalent de soude ($x = 0,25$). Dans différents milieux, les valeurs du pH de cette solution sont :

dans	NO_3 K 1 N	$\rightarrow$	pH = 3,17
—	NO_3 Na 1 N	$\rightarrow$	pH = 3,15
—	$(\text{NO}_3)_2$ Ba 0,2 M	$\rightarrow$	pH = 3,13
—	ClO_4 Na 1 M	$\rightarrow$	pH = 3,10
—	$(\text{ClO}_4)_2$ Ba 0,2 M	$\rightarrow$	pH = 3,15

Entre $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$, 0,2 M ($\mu \neq 0,6$) et ClO_4Na 1 M ($\mu \neq 1$), le pH varie de 3,13 à 3,10 donc 3 100 unité-pH, ce qui est l'ordre de grandeur des erreurs de mesure. Cette expérience semble justifier le droit de négliger les erreurs dues aux variations de force ionique lorsqu'on passe de $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$, 0,2 M (mesure d'hydrolyse sur le nitrate) à ClO_4Na 1 M (mesure sur la région tamponnée du titrage du perchlorate de plomb)

tion hypothétique (*) correspondant au point de demi-neutralisation ($x = 0,5$) de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ par la soude, pour une concentration en plomb total à l'origine de $c = 1 \cdot 10^{-1}$ et à force ionique $\neq 0,6$. Nous avons vu que pour une telle valeur de c la dissociation des ions « tétra » majoritaires impose son pH à la solution. Au point d'abscisse $x = 0,5$, on aura donc :

$$[\text{Pb}_4(\text{OH})_4] \neq \frac{1}{4} \frac{c}{2} \quad \text{et} \quad [\text{Pb}^{++}] \neq \frac{c}{2}$$

d'où en remplaçant dans la relation 16 :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 \cdot c^3}{2}} \quad \text{ou bien:} \quad \text{pH} = \frac{-\log K_1 - 3 \log c + 0,3}{4}$$

ce qui donne :

$$\text{pH} = 5,51 \quad \text{pour} \quad \mu \neq 0,6$$

alors que nous avons trouvé expérimentalement, lors du titrage de $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb}$ en milieu ClO_4Na 1 M ($\mu \neq 1$), un pH de 5,50 pour la même abscisse.

Nous avons constaté une concordance aussi remarquable pour les autres points de la courbe. Les relations suivantes, établies selon les mêmes principes que les précédentes, furent utilisées dans ce but :

$$x = 0,10 \rightarrow \text{pH} = \frac{-\log K_1 - 3 \log c - 1,418}{4}$$

$$x = 0,25 \rightarrow \text{pH} = \frac{-\log K_1 - 3 \log c - 0,704}{4}$$

$$x = 0,33 \rightarrow \text{pH} = \frac{-\log K_1 - 3 \log c - 0,375}{4}$$

$$x = 0,66 \rightarrow \text{pH} = \frac{-\log K_1 - 3 \log c + 1,131}{4}$$

$$x = 0,75 \rightarrow \text{pH} = \frac{-\log K_1 - 3 \log c + 1,682}{4}$$

$$x = 0,90 \rightarrow \text{pH} = \frac{-\log K_1 - 3 \log c + 3,352}{4}$$

A l'aide de ces différentes relations, nous avons calculé les valeurs du pH pour $c = 1 \cdot 10^{-1}$, $5 \cdot 10^{-2}$, $2,5 \cdot 10^{-2}$ et $1,25 \cdot 10^{-2}$ M, ce qui correspond aux concentrations utilisées au cours du titrage de la figure 11.

Les courbes de titrage hypothétiques du nitrate de plomb, calculées point par point comme indiqué ci-dessus, sont dessinées figure 16. Nous y avons tracé à titre de comparaison les points expérimentaux obtenus antérieurement lors du titrage du perchlorate de plomb (fig. 9). On voit clairement sur la figure que ces points expérimentaux se placent d'une manière très satisfaisante sur les courbes calculées.

Remarquons cependant qu'en fin de titrage apparaît un très léger décalage entre les courbes calculées et expérimentales. Ce phénomène peut s'expliquer par l'apparition de petites quantités du second ion basique de plomb qui, théoriquement, ne devrait prendre naissance qu'à partir de $x = 1$.

Une concordance aussi satisfaisante de ces courbes théoriques et expérimentales nous paraît être un argument probant à l'appui de l'hypothèse de la tétracondensation du premier ion basique de plomb (**). Il est en effet bien

(*) Il est évident que les pH ainsi calculés devraient être identiques à ceux mesurés antérieurement lors du titrage du perchlorate et non pas du nitrate, puisque seul le perchlorate ne précipite pas au cours de l'opération. Les nitrates basiques sont trop peu solubles pour qu'on puisse calculer la courbe de titrage du nitrate simple en prenant comme seul point de départ la constante d'hydrolyse. Il faut alors faire intervenir des considérations de produit de solubilité qui compliqueraient singulièrement le problème.

(**) Inversement une telle concordance apporte à nouveau la preuve que l'ion basique est le même, quel que soit l'anion.

évident que pour tout autre valeur du degré de condensation, et par voie de conséquence de la constante d'hydro-

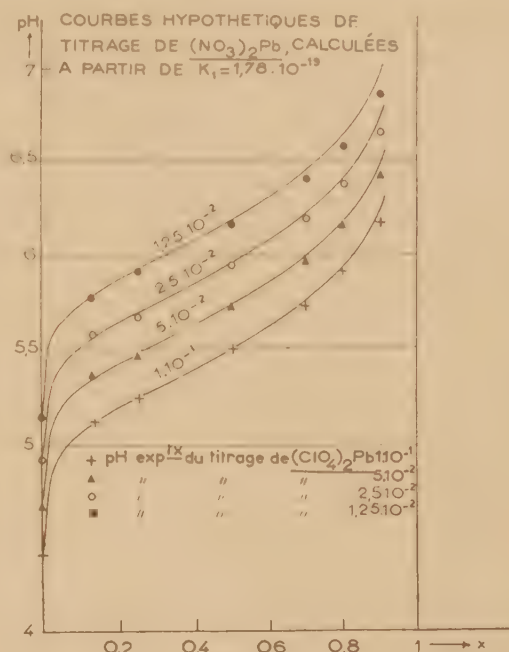


Fig. 16.

lyse K_1 , nous aurions obtenu des courbes calculées n'ayant plus aucun rapport avec les courbes expérimentales.

VI. — ÉTUDE DU DEUXIÈME PERCHLORATE BASIQUE.

$(\text{ClO}_4)_2 [\text{Pb}_3(\text{OH})_4]$ SEL 2/1.

Connaissant la structure du premier ion basique de plomb ($x = 1$), il s'agit maintenant de savoir si le passage de cet ion à l'hydroxyde peu soluble ($x = 2$) s'effectue directement ou par l'intermédiaire d'un ou plusieurs ions basiques, et dans ce dernier cas, s'il se produit une augmentation continue du degré de condensation lorsque x croît, ou bien une suite discontinue d'ions basiques de condensation croissante.

Lors de l'établissement des courbes de titrage potentiométrique du perchlorate de plomb par la soude (fig. 4), nous avons remarqué que la solution restait homogène entre $x = 1$ et $x = 1,33$, le précipité ne se formant qu'à partir de cette dernière abscisse. D'autre part, l'apparition d'un saut de potentiel important et fixe ($x = 1,33$), quelles que soient la force ionique et la valeur de c , nous avait incité à penser qu'il existait un second perchlorate basique soluble, du type $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb} \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$, auquel correspondraient en solution des ions $[\text{Pb}_3(\text{OH})_4]^{++}$ (*).

A. — Mesures potentiométriques dans la région homogène du titrage entre $x = 1$ et $x = 1,33$.

Nous avons opéré comme précédemment sur une solution de $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb}$, 0,1 M dans ClO_4Na 1 N. Le titrage a été

(*) La formule de cet ion est donnée sous sa forme la plus simple mais ne préjuge en rien de son véritable degré de condensation en atome métallique.

effectué sur 100 cm³ de cette solution par NaOH 2 N. Les dilutions furent faites avec ClO₄Na 1 N dans les rapports habituels : 1/2, 1/4, 1/8. Les précautions opératoires sont analogues à celles déjà décrites. On trouvera (fig. 17) les courbes obtenues pour différentes valeurs de x comprises

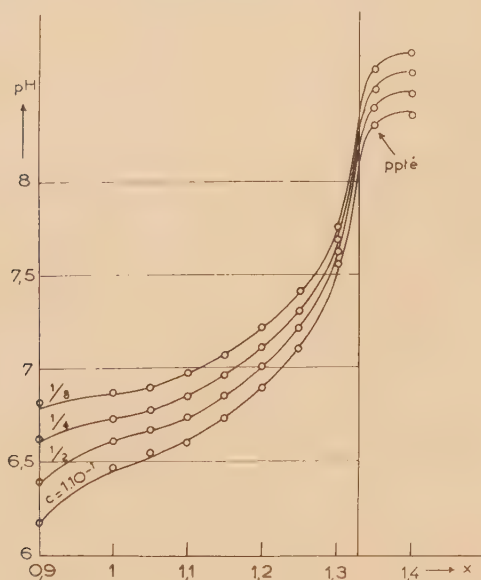


Fig. 17.

entre 1 et 1,33 (*). Les courbes $\text{pH} = f(\log V - \log V_0)$ issues de ces mesures peuvent être assimilées à des droites dont la pente moyenne, dans la région suffisamment éloignée des deux points d'équivalence (entre $x = 1,10$ et $x = 1,25$) est de 0,38 unité pH pour une dilution de 10 (**). (fig. 18).

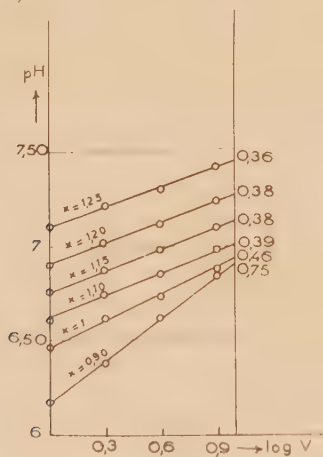


Fig. 18.

Dans cette région l'ion basique formé doit correspondre à l'équilibre :



(*) Nous avons réalisé un titrage analogue en partant non pas de $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb}$, mais de ClO_4PbOH . Les courbes obtenues furent absolument identiques.

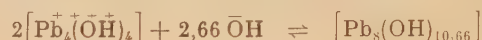
(**) Nous avons tracé sur la figure les droites $\text{pH} = f(\log V)$ correspondant à $x = 0,9$ et $x = 1$ pour mettre en relief le net changement de pente lorsqu'on passe, au cours du titrage, du premier au deuxième ion basique.

Si $n = 2$, on a d'après la relation [5] :

$$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta \log V} = \frac{2 - 1}{2,66} = 0,375$$

valeur très proche de la valeur expérimentale : 0,38.

Il apparaîtrait donc un ion condensé suivant le schéma :



ou bien :



Devant l'in vraisemblance de ces coefficients fractionnaires, nous avons admis, sous toute réserve, un équilibre du type :



Dans cette hypothèse, $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta \log V} = \frac{2,25 - 1}{3} = 0,416$

valeur plus éloignée de l'expérience (0,38) que celle résultant de l'hypothèse précédente, mais pourtant compatible à la limite avec les erreurs d'expérience. Quoiqu'il en soit, il se pourrait que, si la différence de stabilité entre le premier et le deuxième complexe basique n'est pas assez grande, les valeurs expérimentales ne correspondent pas exactement à la valeur théorique. C'est pourquoi nous avons repris la question en opérant dans la région hétérogène du titrage, dans le but d'appliquer la relation [7] qui est beaucoup plus générale et indépendante de ce dernier phénomène.

B. — Mesures potentiométriques dans la région hétérogène du titrage, entre $x = 1,33$ et $x = 1,66$.

Au delà de $x = 1,33$ le sel basique $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb} \cdot 5\text{Pb}(\text{OH})_2$ commence à précipiter. Cette précipitation est totale pour $x = 1,66$, abscisse pour lequel apparaît un saut de potentiel important. Nous avons déjà vu que ce saut de potentiel a toujours lieu très exactement pour ce même point, quelles que soient les concentrations en atome métallique ou la force ionique (fig. 4).

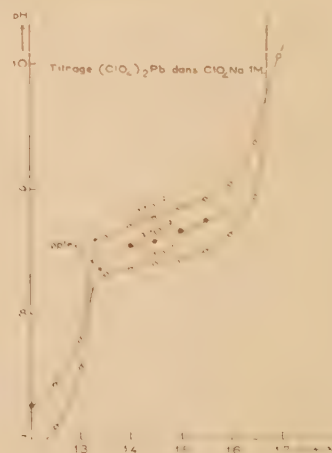


Fig. 19.

Contrairement au nitrate basique de plomb correspondant, l'équilibre solide-solution est atteint assez rapidement. Après chaque addition d'alcali, un quart d'heure d'agitation (barbotage d'hydrogène) suffit pour que le pH se fixe.

On trouvera (fig. 19) les courbes de titrage, dans

ClO_4Na 1 N, de $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb}$ à trois concentrations différentes : $1 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$. Nous avons tracé à l'aide de ces données les courbes habituelles $\text{pH} = f(\log V)$. Ce sont des droites dont les pentes nous ont permis d'établir le graphique de la figure 20, expression de la fonc-

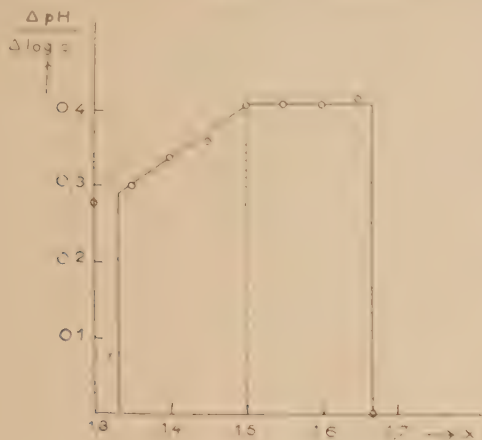


Fig. 20

tion : $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta \log V} = f(x)$. On obtient ainsi une surface délimitée par les deux abscisses extrêmes (1,33 et 1,66) et la courbe exprimant cette fonction. Cette aire, somme d'un trapèze et d'un rectangle, a pour valeur :

$$(0,41 \cdot 0,166) + \left(\frac{0,41 + 0,29}{2} \right) \cdot 0,166 = 0,126.$$

Nous savons que cette valeur est égale à l'intégrale de la relation 7, on a donc :

$$\frac{N_{1,66} - N_{1,33}}{c} = -0,126.$$

Dans cette relation $\frac{N_{1,66}}{c} = 0$ puisque la précipitation est totale pour $x = 1,66$. D'où :

$$\frac{N_{1,33}}{c} = 0,126 \neq \frac{1}{8}$$

Le nombre de particules en solution au point d'abscisse 1,33 est donc le 1/8 du nombre de particules à l'origine c . Conformément aux conclusions de la méthode précédente, nous devons admettre ici la formation d'un ion basique octocondensé.

Si l'on prend en considération la précision des mesures (de l'ordre du 1/100 unité-pH en valeur relative), un calcul de l'erreur commise sur l'aire mesurée donnerait approximativement :

$$0,166 \cdot (0,41 \pm 0,01) + \frac{(0,41 \pm 0,01) + (0,29 \pm 0,01)}{2} \cdot 0,166$$

On obtient différentes valeurs comprises entre 0,129 et 0,123, ce qui conduit à un rapport :

$$\frac{N_{1,33}}{c}$$

variant entre 1/7,72 et 1/8,12. Ces chiffres sont très voisins de 1/8, et paraissent donc corroborer notre première hypothèse de l'octocondensation qui nous avait paru quelque peu invraisemblable en raison de la nécessité de faire intervenir des coefficients fractionnaires dans l'équation de réaction.

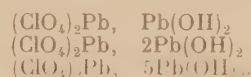
Existerait-il deux espèces d'ions basiques, tous deux octocondensés, mais de basicités différentes, ou bien la précision toute relative des méthodes utilisées ne nous permet-elle pas d'apporter d'arguments décisifs en faveur de l'ion basique à 9 atomes métalliques? Nous n'avons pu trouver de réponses précises à ces questions.

Retenons simplement de cette discussion qu'à la suite du premier ion basique tétracondensé se forme un deuxième ion basique, dont l'existence ne fait pas de doute, d'un degré de condensation probablement double du premier. De plus l'apparition de ce deuxième ion basique a lieu d'une façon discontinue.

VII. — CONCLUSION.

Les renseignements suivants ont été obtenus :

1° L'alcalinisation progressive de $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb}$ donne naissance, d'une manière discontinue, à trois sels basiques successifs :



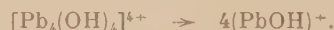
Seul, le dernier est peu soluble.

2° Dans le cas de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, le processus est probablement identique, mais les trois sels basiques engendrés sont peu ou très peu solubles. Le premier est cristallisé et bien défini. La nature des deux derniers paraît plus complexe. Il y aurait remplacement, d'une manière assez capricieuse, des groupes OH de la maille cristalline de l'hydroxyde par des anions, ce qui expliquerait les variations de l'abscisse des sauts de potentiel avec la concentration en atome métallique et en ions NO_3^- , lors de l'établissement des courbes de titrage $\text{pH} = f(x)$.

3° Au premier perchlorate basique correspond un ion tétracondensé $\text{Pb}_4\text{O}_{14}^{4+}$ bien défini. La constitution de cet ion fut démontrée par six méthodes différentes s'inspirant des techniques spectrophotométriques, cryoscopiques, polarographiques et potentiométriques. Le recoupement de ces méthodes fut satisfaisant.

4° Cet ion basique est stable, quelle que soit la force ionique ou la nature de l'anion.

5° A très grande dilution ($c < 10^{-6}$ M), $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ se dissocie en ion monomère PbOH^+ et non pas en ions simples $\text{Pb}^{++} + \text{OH}^-$.



6° La constante et le degré d'hydrolyse des ions Pb^{++} ont été déterminés, ainsi que les constantes de stabilité des deux ions basiques $[\text{Pb}_2\text{O}_6]^{4+}$ et PbOH^+ .

7° Le recoupement des méthodes a été démontré : ainsi la courbe de titrage hypothétique calculée à partir de la constante d'hydrolyse du nitrate est très exactement semblable à la courbe expérimentale du perchlorate.

8° Au delà du premier ion basique apparaît un deuxième ion d'une manière discontinue. La constitution de ce deuxième ion basique a été déterminée par potentiométrie à l'aide de deux procédés différents qui se recoupent. Cet ion, correspondant au sel soluble $(\text{ClO}_4)_2\text{Pb} \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$, possède approximativement un degré de condensation double du premier, quoique la précision de nos mesures ne nous ait pas permis de déterminer sa constitution d'une manière définitive. Nous avons avancé sous toute réserve la formule $[\text{Pb}_8\text{O}_{16}]^{6+}$.

Quant à la structure de ces ions, nous ne pouvons qu'émettre des hypothèses. Il semble qu'ils soient constitués par des atomes de plomb reliés entre eux à l'aide de ponts oxygène (sels « hydroxo ») ou à l'aide de coor-

dinance avec des groupements OH (olation), ou bien encore les deux à la fois, comme l'ont montré LOTTERMOSER-SCHMIED (75) et TREADWELL-ZURCHER (115) dans le cas de l'aluminium et du chrome, et GRANER-SILLEN (48) dans le cas du bismuth.

Quoiqu'il en soit, avant toute hypothèse de structure, il fallait s'assurer de la composition chimique de ces ions. Tel était le but de notre travail.

En résumé, notons que le perchlorate de plomb donne naissance à des ions basiques de condensation croissante et suivant un processus discontinu :

1 ^{er} stade	→	Pb^{++}
2 ^e stade	→	$[\text{Pb}_2\text{O}_2]^{4+}$
3 ^e stade	→	$[\text{Pb}_3\text{O}_6]^{6+}$ (sous toute réserve)

CHAPITRE III

A la suite de nos recherches sur les ions basiques de plomb, nous nous sommes attaché à mettre en évidence d'autres types d'ions basiques relevant du même processus de condensation. Malheureusement, les exemples sont rares, car ces ions, le plus souvent de grandes dimensions, correspondent presque toujours à des sels peu solubles. Nous avons pu cependant découvrir quelques types analogues : bismuth, uranyle, glucinium.

I. — LE BISMUTH.

On sait que les sels de bismuth s'hydrolysent très facilement, donnant des sels basiques (oxychlorures, sous-nitrate...) qui sont tous peu solubles, sauf le perchlorate. Deux perchlorates basiques ont été mis en évidence : ClO_4BiO ou perchlorate de bismuthyle (solubilité de l'ordre de 5 M/litre) qui fut préparé pour la première fois en 1923 par FICHTER-JENNY (40), et un sel plus basique :



(qui correspondrait à un ion $[\text{Bi}_2(\text{OH})_3]^{+}$), moins soluble que le précédent (solubilité de l'ordre de 1/40 M/litre), qui fut préparé en 1936 par PRYTZ-NAGEL (87). Du fait de leur solubilité relativement élevée, ces sels se prêtaient tout particulièrement à nos procédés d'investigation.

Si le premier perchlorate basique ClO_4BiO a été l'objet de nombreux travaux, le second par contre n'a pratiquement pas été étudié.

A. — Premier perchlorate basique. ClO_4BiO .

SMITH (97), mesurant la conductivité des solutions de nitrate de bismuth dans un excès d'acide nitrique, et la solubilité de $\text{NO}_3\text{Bi}(\text{OH})_2$ dans NO_3H à différentes concen-

trations, concluait que l'ion simple Bi^{+++} n'existait en solution qu'en présence d'un gros excès d'acide. En opérant sur $\text{ClO}_4\text{Bi}(\text{OH})_2$ pour des teneurs variables en acide perchlorique, cet auteur montrait que l'ion $[\text{Bi}(\text{OH})_2]^{+}$ (*) est le plus stable, et se transforme progressivement en ions BiOH^{++} , puis en ions Bi^{+++} simples, en présence d'un grand excès d'acide perchlorique. SWIFT (113) la même année, à l'aide de mesures de potentiel d'électrode de Bi métallique, concluait aussi à l'existence de deux ions : BiOH^{++} et BiO^{+} dont la stabilité dépend de l'acidité du milieu.

En 1936, HOLMQUIST (59) montrait, par mesures de force électromotrice de piles (électrodes de Bi) et de pH (quinhydrone), que les ions Bi^{+++} et ClO_4^{-} ne donnent jamais de complexes, et que le bismuth est presque exclusivement sous la forme de cation simple Bi^{+++} lorsque $[\text{H}^{+}] > 0,5 \text{ M}$. Pour des solutions moins acides, cet auteur estime qu'il y a formation de deux ions basiques successifs bicondensés : $[\text{Bi}_2(\text{OH})_4]^{++}$ et $[\text{Bi}_2(\text{OH})_3]^{+}$. La même année, PRYTZ-NAGEL (87) montraient, à l'aide de mesures de constantes de diffusion et d'absorption optique, l'existence de l'ion métallique simple mononucléaire en solution fortement acide, alors que pour des solutions de plus faible acidité l'ion BiO^{+} engendré est bicondensé. Ces auteurs constataient d'autre part que, au cours du titrage de ClO_4BiO par la soude, le degré de condensation augmentait, quoique pour des raisons expérimentales ce processus n'ait pu être suivi de façon quantitative.

Enfin, au cours du titrage conductimétrique de ClO_4BiO par ClO_4H , ces auteurs remarquaient sur la courbe une cassure, qu'ils attribuaient à la formation de l'ion moins basique : BiOH^{++} .

Plus récemment, GRANER-SILLEN (48), suivant au potentiomètre la variation de la concentration du bismuth à l'aide d'un amalgame de bismuth, et celle des ions H^{+} à l'électrode de verre, émettaient l'hypothèse de la formation, au cours de l'hydrolyse du perchlorate, d'une succession de complexes basiques polynucléaires du type : $[\text{Bi}_2\text{O}]^{4+}$, $[\text{Bi}_3\text{O}_2]^{5+}$, $[\text{Bi}_4\text{O}_3]^{6+}$, et $[\text{Bi}_{n+1}\text{O}_n]^{(n+3)+}$.

(*) Cet ion n'est autre que l'ion BiO^{+} aux molécules d'eau près.

Enfin, SOUCHAY--PESCHANSKY (100), étudiant par spectrophotométrie le comportement de ClO_4BiO dans des solutions de teneurs variables en ClO_4H , montraient :

a) que l'ion bismuthyle BiO^+ est unique entre 0 et 2 molécules d'acide par molécule de ClO_4BiO , ce qui exclut l'existence, entre l'ion simple Bi^{+++} et ce premier ion basique BiO^+ , d'ions intermédiaires tels que BiOH^{++} , $[\text{Bi}_2\text{O}]^{4+}$, $[\text{Bi}_3\text{O}_2]^{5+}$, etc..., tous moins basiques que BiO^+ (*). Les courbes exprimant le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, des mélanges intermédiaires ClO_4BiO , ClO_4H , se déduisent toutes de la courbe relative à ClO_4BiO pur, par des translations parallèles à l'axe des ordonnées (voir chap. II par. 1);

b) que l'ion BiO^+ est tétracondensé, et non pas binucléaire, comme l'avaient pensé certains de leurs prédécesseurs. L'équation de formation des ions bismuthyle serait du type :



c) que les constantes d'équilibre entre ions simples et ions basiques condensés pouvaient être déterminées par spectrophotométrie.

En résumé, il résulte de cette discussion que le cation simple Bi^{+++} s'hydrolyse en ion basique tétracondensé $[\text{Bi}_4\text{O}_4]^{++++}$, dont le perchlorate est très soluble. Cet ion se forme stœchiométriquement pour deux équivalents d'alcali par atome métallique. Dans cet intervalle ($x = 0$ à $x = 2$), l'ion $[\text{Bi}_4\text{O}_4]^{++++}$ est unique ou tout au moins prédominant en solution.

Le problème se pose alors de savoir ce qui se passe au delà de $x = 2$.

B. — Deuxième perchlorate basique. $\text{ClO}_4\text{Bi}_2(\text{OH})_5$.

Un sel plus basique que le perchlorate de bismuthyle a déjà été préparé (87, 59). La zone de stabilité de celui-ci se trouve entre $x = 2$ et $x = 2,5$ équivalents d'alcali par molécule de $(\text{ClO}_4)_3\text{Bi}$, sa solubilité est beaucoup plus faible (1/40 M/litre, environ). Sous sa forme la plus simple, ce sel peut s'énoncer : $\text{ClO}_4\text{Bi}_2(\text{OH})_5$. Il est évident qu'en raison même du rapport Bi/OH qui découle de cette formule, nous serons bien obligés d'admettre une structure polycondensée des ions basiques provenant de sa dissociation en solution. Ces ions $[\text{Bi}_2(\text{OH})_5]^{+}$ sont en effet bicondensés en atome métallique. Il restait à préciser si leur condensation réelle n'était pas plus élevée, car il paraît illogique qu'un premier ion basique tétracondensé puisse donner naissance à un ion basique, moins condensé.

L'aspect général de la courbe de titrage d'une solution de perchlorate de bismuth $2 \cdot 10^{-2}$ M (***) (fig. 21) nous renseigne immédiatement sur les données du problème.

a) Apparition d'un précipité et d'un saut de pH important pour $x = 2,5$ — abscisse correspondant à la composition stœchiométrique de $\text{ClO}_4\text{Bi}_2(\text{OH})_5$. Nous avons vérifié par ailleurs que la position de ce saut de potentiel ne dépend ni de la concentration de l'ion métallique, ni de la force ionique du milieu, ce qui constitue une preuve supplémentaire du caractère bien défini de ce sel. Enfin, après vieillissement, le pH reste stable jusqu'à $x = 2,5$. Les équilibres sont donc immédiats.

b) Pour $x = 2$, aucun point singulier ne révèle la formation de ClO_4BiO (ion $[\text{Bi}_4\text{O}_4]^{4+}$). Cela n'a rien d'éton-

nant, si l'on examine la valeur de $[\text{H}]^+$ qui, à cette époque du titrage, est du même ordre de grandeur que la concentration en atome métallique, en raison de la considérable prépondérance de l'hydrolyse.

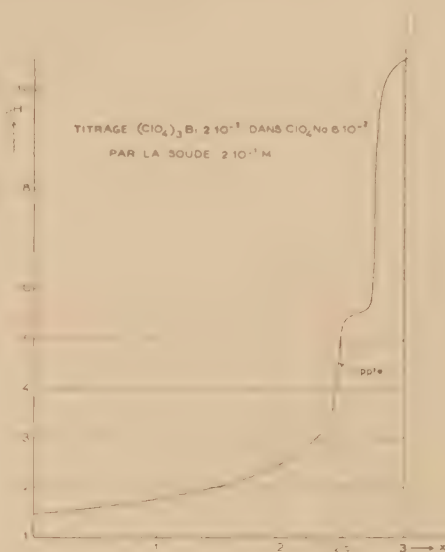


Fig. 21.

c) Du fait de la teneur élevée des ions $[\text{H}]^+$ et de la solubilité insuffisante du sel étudié, la plupart de nos méthodes habituelles d'investigation ne sont plus applicables.

Dans une telle conjoncture, seule la relation 8, indépendante de ces différents facteurs, possède une chance de nous fournir quelques renseignements.

Nous avons préparé du perchlorate de bismuthyle d'un haut degré de pureté suivant une méthode assez analogue à celle de PRYTZ-NAGEL : addition de 60 cm³ ClO_4H 10 N pur à 47 g de Bi_2O_3 pur « Prolabo ». On chauffe jusqu'à dissolution totale, et on verse cette solution chaude, par petites portions, dans 500 cm³ environ de soude 2 N bouillante, disposée dans un grand Keller muni d'un agitateur électrique. Dans ces conditions, la transformation des sels basiques blancs en Bi_2O_3 jaune est totale. Refroidir, filtrer, essorer et laver plusieurs fois à l'alcool, puis à l'éther. Il faut effectuer deux fois ces opérations pour obtenir un oxyde très pur exempt de traces d'anions étrangers. Cet oxyde, fraîchement préparé et non calciné, se dissout facilement dans la quantité calculée d'acide perchlorique nécessaire à la formation de ClO_4BiO . On pèse 9,32 g de Bi_2O_3 auxquels on ajoute 4 cm³ exactement de ClO_4H 10 N pur. Il faut chauffer doucement 1/4 d'heure pour obtenir une dissolution totale (*). On complète à 200 cm³ (pour avoir une solution de perchlorate de bismuthyle 0,2 M exacte), puis on dilue avec ClO_4Na de façon à obtenir un mélange $2 \cdot 10^{-2}$ M en ClO_4BiO et $8 \cdot 10^{-2}$ N en ClO_4Na (**). 100 cm³ de ce mélange sont titrés par la soude 0,4 N à l'électrode de verre. L'opération a lieu sous barbotage continu d'hydrogène. Un titrage identique est ensuite effectué sur une solution de même teneur en ClO_4Na , mais deux fois moins concentrée en Bi. (***) On trouvera (fig. 22) la représentation graphique de ces titrages.

(*) La solution obtenue est sirupeuse, la cristallisation de ClO_4BiO n'a lieu qu'après une nuit de repos.

(**) Pour des concentrations supérieures en ClO_4Na , le précipité commencerait à apparaître un peu avant $x = 2,5$ (effet d'ion commun).

(***) Cette dilution est suffisante pour pouvoir appliquer la relation de SOUCHAY-TEYSSÈRE. Cependant pour nous assurer que

Les valeurs $\frac{\delta \text{pH}}{\delta \log c}$ de la relation 8 sont calculées en divisant par 0,3 les différences de pH correspondant à chaque

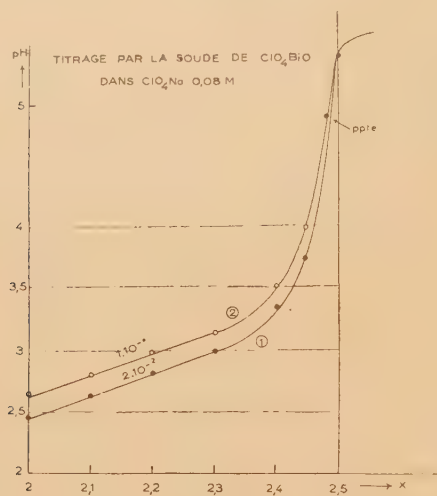


Fig. 22.

époque x des courbes 22, afin de faire :

$$\Delta \log c = 1.$$

On peut ainsi établir le graphique de la figure 23 exprimant :

$$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta \log c}$$

en fonction de x .

Dans le cas présent, la relation donne :

$$\frac{N_{2,5} - (N_2 + [\dot{\text{H}}])}{c} = \int_{x=2}^{x=2,5} \frac{d \text{pH}}{d \log c} dx$$

où $N_{2,5}$ = nombre de particules en solution à l'époque $x = 2,5$ (ion $[\text{Bi}_2(\text{OH})_5]^+$). En ce point, le pH est assez élevé pour que l'on puisse négliger $[\text{H}^+]$ devant $N_{2,5}$.

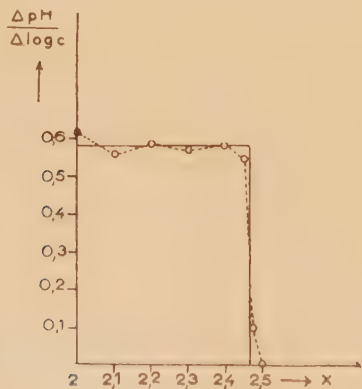


Fig. 23.

N_2 = nombre de particules à l'époque $x = 2$ (*) (ion bis-

l'ion basique formé entre $x = 2$ et $x = 2,5$ est bien unique, nous avons effectué, pour quelques points de la courbe, des dilutions plus élevées jusqu'à 1/8. Les points expérimentaux obtenus se rangent convenablement sur des droites $\text{pH} = f(\log c)$.

(*) En réalité, en ce point, $x = 0$ puisque c'est l'origine du titrage : nous avons maintenu cette échelle des abscisses pour ne pas introduire de confusion avec l'échelle de la courbe 21 qui avait été faite sur une solution de $(\text{ClO}_4)_3 \text{Bi}$ et non par $\text{ClO}_4 \text{BiO}$ comme dans le cas présent.

muthyle pur). Nous savons que cet ion est tétracondensé. A cette époque, le nombre des particules est donc en gros de $c/4$. D'autre part, à ce stade du titrage, la valeur du pH est faible. Il faudra donc tenir compte, dans les calculs de $[\text{H}^+]$ qui ne peut être négligé devant N_2 .

La valeur de l'intégrale du deuxième nombre s'obtient graphiquement en calculant l'aire du rectangle de la figure 23. Cette aire est :

$$-(0,58 \times 0,47) = -0,272.$$

Dans le premier membre de l'équation, c est connu, $N_{2,5}$ est l'inconnue et $(N_2 + [\dot{\text{H}}])$ peut être calculé.

En effet, à l'époque $x = 2$, le nombre de particules rapporté à une même concentration c ($2 \cdot 10^{-2}$) est égal à la somme des particules des ions basiques provenant de l'hydrolyse de BiO^+ , des particules de BiO^+ restantes, et des particules H^+ .

1° Concentration des ions bismuthyles hydrolysés à l'époque $x = 2$.

A partir de l'ion bismuthyle, la formation de l'ion plus basique exige 1/2 OH par atome de bismuth, donc 2Bi (à l'état de bismuthyle) sont susceptibles de libérer 1 H^+ pour donner l'ion plus basique.

Sur la courbe 1 de la figure 22, le pH est 2,42 pour $x = 2$ d'où $[\text{H}^+] = 3,8 \cdot 10^{-3}$. La concentration des ions plus basiques issus de l'hydrolyse de BiO^+ sera donc $7,6 \cdot 10^{-3}$ par litre. Si l'on désigne par n le degré de condensation de ces ions, leur concentration exprimée en nombre de particules sera :

$$\frac{7,6 \cdot 10^{-3}}{nc} = \frac{0,38}{n}$$

2° Concentration des ions BiO^+ restant, n'ayant pas été hydrolysés.

Elle sera :

$$2 \cdot 10^{-2} - 7,6 \cdot 10^{-3} = 12,4 \cdot 10^{-3}.$$

BiO^+ étant tétracondensé, le nombre de particules, rapporté à une même concentration c , sera :

$$\frac{12,4 \cdot 10^{-3}}{4 \times 2 \cdot 10^{-2}} = 0,155.$$

3° Le nombre de particules $\dot{\text{H}}$ rapporté à la concentration unité c sera :

$$\frac{[\dot{\text{H}}]}{c} = 0,190.$$

Au stade $x = 2$, le nombre total de particules en solution s'écrit donc :

$$\frac{0,38}{n} + 0,155 + 0,190.$$

Au point d'abscisse $x = 2,5$ (formation stœchiométrique du deuxième ion basique), le nombre de particules rapporté à une même concentration c est $\frac{1}{n}$ puisque, par définition, $N_{2,5} = \frac{c}{n}$.

Il vient donc en remplaçant dans l'équation générale :

$$\frac{0,38}{n} + 0,155 + 0,190 - \frac{1}{n} = 0,272.$$

d'où :

$$n = 8,45$$

Les erreurs faites sur les mesures de $\Delta \text{pH} / \Delta \log c$ aussi bien que sur l'évaluation de l'aire montrent que n ne

peut être évalué qu'à ± 1 unité près (*). Il est néanmoins certain que le second ion basique de bismuth est plus condensé que le premier, ce degré de condensation étant probablement de 8, ce qui conduirait à un équilibre du type :



aux molécules d'eau près, ce deuxième ion basique devrait donc se formuler :



En conclusion, il est intéressant de noter que, comme dans le cas du plomb, l'hydrolyse progressive du perchlorate de bismuth donne naissance à des ions basiques de condensation croissante, et suivant un processus discontinu :

1 ^{er} stade	—	Bi^{+++}
2 ^e stade	—	$\text{Bi}_4\text{O}_6^{4+}$
3 ^e stade	—	$\text{Bi}_8\text{O}_{10}^{4+}$

C. — Discussion sur l'existence des ions simples : Bi^{+++} , Sb^{+++} et As^{+++} .

Nous avons l'intention de comparer le comportement et la nature des ions basiques d'antimoine avec ceux de bismuth, mais en raison de son caractère métalloïdique plus accusé, l'ion simple d'antimoine est beaucoup moins stable que l'ion Bi^{+++} , et les mesures pour le mettre en évidence ont échoué. Si l'ion Sb^{+++} n'existe pas, il est évident que nos méthodes d'investigation perdent alors toute leur efficacité. Lorsqu'on s'adresse à l'arsenic dont le caractère métalloïdique est encore plus prononcé, on n'a jamais pu mettre en évidence le cation As^{+++} . Il est en effet bien connu que si As_2O_3 se dissout notablement dans ClH concentré, cette solubilisation est due à la formation d'un complexe chlorhydrique ou de molécules neutres de AsCl_3 , et non pas à l'apparition des cations As^{+++} .

Les expériences suivantes nous ont permis de montrer que, de même que As^{+++} , l'ion Sb^{+++} n'existe probablement pas en solution.

Nous avons préparé du perchlorate d'antimoinyle suivant un procédé assez analogue à celui de FICHTER-JENNY (40) : introduction par petites portions de 20 g de Sb_2O_3 (**) dans 250 cm³ de ClO_4H à 70 % (***) chaud (150°). Contrôler la température pour prévenir l'oxydation possible en Sb^{5+} ($t^\circ < 170^\circ$). Après dissolution, des aiguilles blanches cristallisent par refroidissement. D'après FICHTER-JENNY, ces cristaux auraient la composition : $\text{ClO}_4\text{SbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Le produit obtenu est essoré et aussitôt introduit par petites portions dans des flacons bouchés émeri contenant 100 cm³ d'un mélange ClO_4H et ClO_4Na . La concentration de l'acide varie de 0,8 N à 10 N, alors que l'addition de ClO_4Na 10 N permet de maintenir approximativement constante de la force ionique du milieu.

Après un vieillissement de quinze jours avec agitation périodique, l'équilibre solide-solution est atteint. La

liqueur surnageante est alors filtrée sur verre fritté. On prélève 20 cm³ de cette solution auxquels on ajoute 2 cm³ ClH concentré + 2 cm³ gélatine à 2 % et on complète à 25 cm³. On déterminera l'antimoine total passé en phase liquide en polarographiant cette solution.

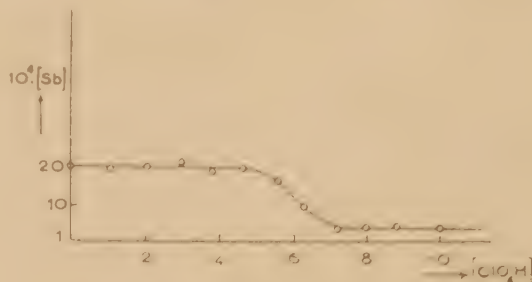


Fig. 24.

On trouvera (fig. 24) la courbe exprimant la solubilité de ClO_4SbO en fonction de la concentration de ClO_4H .

On remarque que cette solubilité reste fixée à 2.10^{-3} M jusqu'à $[\text{ClO}_4\text{H}] = 5$ M. Pour les teneurs plus élevées (jusqu'à $[\text{ClO}_4\text{H}] = 10$ N) la solubilité baisse pour se stabiliser à nouveau à 4.10^{-4} M. Cette diminution de solubilité est probablement due à une variation des coefficients d'activité, même si la force ionique reste constante. On sait en effet que les coefficients d'activité ne sont plus fonction de la force ionique seulement, lorsque celle-ci est élevée. Cette variation des facteurs d'activité affecte sans doute en faible part la solubilité propre de ClO_4SbO , mais de façon plus prononcée la diffusion des ions à l'électrode à goutte de mercure, lors du dosage polarographique.

Quoi qu'il en soit, il est clair que la solubilité de ClO_4SbO n'augmente pas lorsque $[\text{ClO}_4\text{H}]$ croît. On peut penser qu'il n'y a pas transformation de ClO_4SbO en $(\text{ClO}_4)_3\text{Sb}$, et qu'en conséquence l'ion simple Sb^{+++} n'existe probablement pas, même dans ClO_4H 10 N, et que l'ion SbO^{+} seul est stable. Il n'en serait évidemment pas de même, si l'on opérait sur le système $\text{ClSbO} + \text{ClH}$, car en pareil cas, les ions Cl^{-} complexeraient SbO^{+} en déterminant une augmentation de solubilité du chlorure basique (*).

L'expérience ci-dessus ne constitue qu'un argument. Elle ne peut se suffire à elle-même, mais elle permet cependant d'émettre une opinion schématique sur le comportement en solution des ions du bismuth, de l'antimoine et de l'arsenic :

a) *Bismuth* : L'ion basique $[\text{Bi}_4\text{O}_6]^{4+}$ est le plus stable et ce n'est que pour des concentrations en acide perchlorique supérieures à 0,5 M que le cation simple Bi^{+++} commence à apparaître en proportions appréciables. Ceci a été prouvé par les travaux de SMITH (97) qui a démontré l'existence d'ions Bi^{+++} aux fortes concentrations en ClO_4H , par les travaux de SOUCHAY-PESCHANSKY (100) qui ont mis en évidence des zones spécifiques d'absorption optique pour les ions simples Bi^{++} et pour les ions basiques $[\text{Bi}_4\text{O}_6]^{4+}$ (**).

b) *Antimoine* : L'ion stable, quelle que soit la concentration des ions H^{+} du milieu, est l'ion basique SbO^{+} . L'ion simple Sb^{+++} n'existe probablement pas.

c) *Arsenic* : Élément dont le caractère métalloïdique est le plus affirmé des trois. L'ion normal As^{+++} n'existe

(*) Un calcul d'erreur sur la mesure de l'aire nous a donné des valeurs de n oscillant entre 7 et 10. Ces erreurs tiennent à la faiblesse de n/c , ce qui conduit à des erreurs relatives assez fortes. En raison de ce manque de précision, nous avons tenté d'étayer nos résultats présents en étudiant ce qui se passe dans la région hétérogène du titrage au delà de $x = 2,5$ comme nous l'avions fait pour le plomb. La relation [8] est applicable dans cette région et pouvait nous apporter des renseignements complémentaires. Mais cette étude échoua : le pH ne se fixe pas, même après plusieurs semaines de vieillissement.

(**) Sb_2O_3 est obtenu pur à la suite de deux précipitations successives de ClOSb dans NH_4OH concentré et chaud. Le produit est lavé jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus de réactions des ions Cl^{-} .

(***) Il faut opérer avec ClO_4H à 70 % (azéotrope à 71 %) car dans ClO_4H concentré du commerce (65 %) la dissolution de Sb_2O_3 n'est que partielle.

(*) On peut très facilement mettre en évidence ce phénomène de complexation en réalisant l'expérience suivante : une suspension aqueuse de SbOCl se dissout aussi facilement dans ClH que dans ClH . Le passage en solution est donc surtout provoqué par un phénomène de complexation dû aux ions Cl^{-} et non pas par une rétrogradation de l'hydrolyse due aux ions H^{+} .

(**) Signalons un autre caractère spécifique de cet ion : MAXZONI-ANSDER (77) ont découvert pour le perchlorate basique une raie Raman intense que l'on ne retrouve pas dans le sel normal.

sûrement pas. Il en est probablement de même de l'ion basique correspondant AsO^- .

II. — L'URANYLE.

Après l'addition d'une molécule d'alcali par atome métallique, les solutions de nitrate d'uranyle restent claires. Cette observation fut relatée par JOLIBOIS-BOSSUET (66) puis confirmée par FLATT-HESS (41), PORTAL (86) et TRIDOT (117). Il existerait donc un nitrate basique soluble. La formation stœchiométrique de ce sel ($x = 1$) auquel TRIDOT attribue la formule $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{UO}_3$ ne donne lieu sur la courbe de titrage à aucun point singulier, comme l'avaient déjà souligné cet auteur ainsi que BRITTON (10).

Nous avons constaté d'autre part qu'en solution $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2$ 0,1 M, le début de précipitation est repoussé jusqu'à $x = 1,6$ (observation confirmée par TRIDOT); mais cette précipitation recule jusqu'à $x = 1,2$ après vieillissement, et peut même atteindre $x = 1$ lorsqu'on ajoute un électrolyte étranger tel que NO_3K 1 M. Nous sommes en présence d'équilibres lents à s'établir. Il faut donc s'attendre à rencontrer de nouvelles difficultés dans l'interprétation du phénomène.

A. — Variation du pH en fonction de la dilution dans la région tamponnée de la courbe de titrage du nitrate et du perchlorate.

Nous avons opéré avec du nitrate d'uranyle 0,1 M en présence de nitrate de potassium 1 M. Le titrage est effectué à volume constant par la soude 1 N, les dilutions 1/2, 1/4, et 1/8 sont faites avec NO_3K 1 M. On mesure le pH des différentes solutions dans les conditions déjà décrites. Au delà de $x = 0,6$, le pH évolue légèrement avec le temps, et baisse d'environ 0,1 unité pour se fixer après trois jours de vieillissement (fig. 27).

On trouvera (fig. 25) l'expression de la fonction

$$\text{pH} = f(\log V - \log V_0).$$

Les points expérimentaux se rangent sur des droites (*)

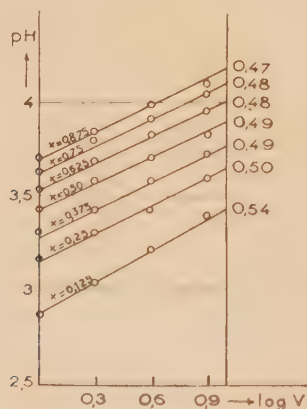


Fig. 25.

parallèles qui admettent, comme variation moyenne, pour une dilution de 10 : 0,50 unité pH. La relation [5] nous

(*) L'ion basique formé est donc unique entre $x = 0$ et $x = 1$, ce qui exclut l'existence d'un sel moins basique tel que $4(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2 \cdot \text{UO}_2(\text{OH})_2$, qui fut mis en évidence par BARON-G. HALDAR-GUMPRASED-CHOUHURY (2) par titrage thermométrique dans ces conditions de concentration supérieures aux nôtres (0,03 à 1,16 M).

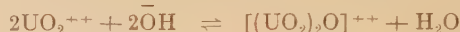
donne immédiatement le degré de condensation n de l'ion basique présent :

$$\frac{n - n'}{P} = 0,50$$

où $n' = 1$ puisque UO_2^{++} est monomère. (Nous l'avons vérifié par cryoscopie dans l'eutectique NO_3K -glace : l'abaissement moléculaire de $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2$ et $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ sont identiques.) et $P = n$ puisque la formation théorique de l'ion basique a lieu pour $x = 1$, ce qui conduit à :

$$\frac{n'}{n} = \frac{2}{n} (*)$$

Le premier ion basique d'uranyle est donc bicondolé. Son équation de formation est de la forme :



FLATT-HESS (48), par des mesures cryoscopiques dans l'eau, avaient déjà constaté que ces ions étaient condensés, et leur attribuaient l'indice 3. Puis HESS (56), dans sa thèse, comparant les diverses valeurs de la constante de dissociation k , obtenues en donnant à n des valeurs différentes, penchait également pour $n = 3$. Mais il était difficile de choisir entre les valeurs 2, 3 et 4, car les différents nombres, que cet auteur obtenait pour k , étaient trop différents en raison du changement de force ionique au cours de chaque mesure. Par notre méthode, l'indétermination est moins grande. Les valeurs successives de n (2, 3, 4) donneraient en effet des coefficients de pentes $\frac{n - n'}{n}$ de 0,50, 0,66 et 0,75, écarts qui peuvent être distingués avec précision à l'électrode de verre.

Enfin, SUTTON (112) a montré, par des mesures d'absorption lumineuse, l'existence de deux ions basiques successifs : $[\text{UO}_2\text{UO}_2]^{++}$, identique au nôtre, et $[(\text{UO}_2)_2\text{UO}_2]^{++}$ qui correspondrait, suivant notre mode d'écriture, à l'ion plus basique $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4]^{++}$, ou bien, aux molécules d'eau près, à l'ion tricondolé $[(\text{UO}_2)_3\text{O}_2]^{++}$. Cet ion devrait se former théoriquement, pour $x = 1,33$. Son existence ne paraît pas être en contradiction avec les observations suivantes :

La courbe de titrage par la potasse de $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2$ 0,1 M dans NO_3K 1 M devient presque horizontale au delà de $x = 1,1$. Par contre, au cours de nos vérifications sur l'identité de comportement des nitrates et perchlorates, nous avons remarqué qu'en solution plus diluée

$$(\text{ClO}_4)_2\text{UO}_2 \cdot 2 \cdot 10^{-2} \text{ M dans } \text{ClO}_4\text{Na} \cdot 2 \cdot 10^{-1} \text{ M,}$$

la pente de la courbe de titrage se maintenait jusqu'à $x = 1,4$ et le précipité (**) n'apparaissait que pour cette même abscisse, accompagné d'un saut de pH significatif (***) Entre $x = 0$ et $x = 1,30$ la pente des droites

$$\text{pH} = f(\log V - \log V_0)$$

reste fixée à 0,50 unité pH pour $\Delta \log V = 1$. Si l'on admet les conclusions de SUTTON, l'équation de formation de ce deuxième ion basique à partir du premier $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{++}$ serait de la forme :



(*) La courbe de titrage de $(\text{ClO}_4)_2\text{UO}_2$ 0,1 M dans ClO_4Na 1 M est identique à celle de $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2$ 0,1 M dans NO_3K 1 M ce qui prouve que la nature de l'ion basique engendré entre $x = 0$ et $x = 1$ est indépendante de l'anion, et que la variation de force ionique déterminée par l'emploi de ClO_4Na en lieu et place de NO_3K est négligeable. (Voir note chap. II, par. V, 6.)

(**) D'après TRIDOT (117) ce précipité est de l'hydroxyde, les uranates ne se formant qu'au delà de $x = 2$.

(***) Ce qui est très proche de l'abscisse théorique $x = 1,33$.

ce qui correspondrait d'après la relation 5 à une valeur de $\Delta \text{pH}/\Delta \log V$ de :

$$\frac{n-n'}{P} = \frac{1,5-1}{1} = 0,50 \text{ unité pH pour une dilution de } 10.$$

Cette valeur est en accord avec nos résultats expérimentaux, et justifie en particulier la pente constante des droites $\Delta \text{pH}/\Delta \log V$ que nous avons obtenue de $x = 0$ jusqu'à $x = 1,30$ (*), malgré l'apparition successive de deux ions basiques distincts.

Nos mesures confirment donc les expériences de SUTTON et prouvent qu'à la suite du premier ion basique bicondensed $[(\text{UO}_2)_2\text{O}]^{++}$, se forme un deuxième ion basique tricondensed $[(\text{UO}_2)_3\text{O}_2]^{+++}$.

B. — Variation du pH en fonction de la dilution du nitrate pur.

Comme dans le cas du plomb, nous avons tenté de contrôler les résultats précédents par une autre méthode, relevant de la relation [11].

1° Préparation du nitrate d'uranyle d'un haut degré de pureté.

20 cm³ d'acide nitrique $3 \cdot 10^{-1}$ M (**) sont ajoutés à 200 g environ de nitrate d'uranyle « R.P. pour analyse ». On chauffe doucement, en agitant, jusqu'à 60°, point de fusion de l'hydrate à 6H₂O. On refroidit rapidement pour obtenir des microcristaux, on essore, et on effectue une seconde cristallisation avec 15 cm³ NO₃H $3 \cdot 10^{-1}$ M. Après un essorage énergique, le produit obtenu est séché 24 h à 40°. Nous avons alors un produit pulvérulent, jaune très clair. A l'analyse (calcination et pesée sous forme de U₃O₈), il accuse 19,7 % d'eau.

2° Mesures de pH en fonction de la dilution.

La quantité calculée de nitrate d'uranyle ainsi préparé est dissoute dans l'eau bidistillée, de façon à obtenir une solution de $2 \cdot 10^{-1}$ M. Les précautions habituelles sont respectées : flacons paraffinés, barbotage d'azote... La liqueur de dilution est du nitrate de baryum $2 \cdot 10^{-1}$ M. Dans ces conditions, la force ionique reste pratiquement constante ($\mu \neq 0,6$). Une seconde série de mesures à force ionique plus faible ($\mu \neq 0,06$) est ensuite effectuée sur du $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2$ $2 \cdot 10^{-2}$ M (liqueur de dilution : $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ $2 \cdot 10^{-2}$ M).

Le pH de ces solutions est tel qu'il n'est pas possible de négliger $[\text{H}^+]$ devant c en tout point de la courbe $\text{pH} = f(-\log c)$. Il faudra donc appliquer ici la relation corrigée [11].

Après calcul des valeurs de $\log(c - [\text{H}^+])$ pour chaque dilution, on constate (fig. 26) que les pH expérimentaux se rangent, contrairement au cas des nitrates de plomb et d'aluminium, sur une droite unique de pente 0,67 ($\mu \neq 0,6$) et 0,68 ($\mu \neq 0,06$) (***). Quelle que soit la force ionique,

(*) Sur la figure 25 nous n'avons pas reproduit les droites $\Delta \text{pH}/\Delta \log V$ correspondant aux valeurs de $x > 0,875$, car, dans cette région, la courbe de titrage s'aplatit ce qui explique que les droites soient presque confondues à pareille échelle.

(**) 100 fois la concentration des ions H⁺ libérés par l'hydrolyse du sel. (Voir chap. II, par. V, 1).

(***) H. GUERER (31) mesurant le pH par colorimétrie, a obtenu un domaine de pH proche du notre une série de segments dans droite de pentes variables auxquels correspondraient selon de l'auteur, des mécanismes hydrolytiques différents. Pour les solutions les plus concentrées, cet auteur trouve une valeur de n concordante avec nos conclusions. Cependant, contrairement à ses affirmations, nous trouvons un mécanisme unique entre $c = 2 \cdot 10^{-1}$ et $c = 1 \cdot 10^{-4}$.

l'ion basique issu de l'hydrolyse est donc stable jusqu'à des teneurs en ions simples au moins égales à $1 \cdot 10^{-4}$ M. D'autre part les coefficients de pente obtenus sont très

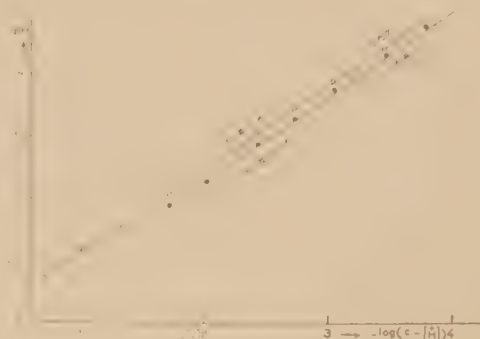
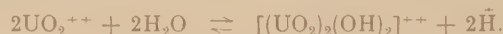


Fig. 26.

proches de la pente théorique (0,666) correspondant à $n' = 2$. Confirmant les conclusions de la méthode précédente, les ions basiques issus de l'hydrolyse de $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2$ sont donc bicondensed et le phénomène répond à la relation :



3° Calcul de la constante d'hydrolyse. Recouplement des résultats.

Le précédent équilibre est régi par la constante :

$$K = \frac{[(\text{UO}_2)_2\text{O}][\text{H}^+]^2}{[\text{UO}_2^{++}]^2} = \frac{[\text{H}^+]^3}{2(c - [\text{H}^+])^2}$$

puisqu'à tout instant

$$[(\text{UO}_2)_2\text{O}] = \frac{[\text{H}^+]}{2}$$

Les différentes valeurs expérimentales de $(c - [\text{H}^+])$ prises sur la figure 26 permettent de calculer K. La moyenne des valeurs obtenues donne :

$$\begin{aligned} K &= 1,07 \cdot 10^{-6} \text{ pour } \mu \neq 0,6 \\ K &= 1,90 \cdot 10^{-6} \text{ pour } \mu \neq 0,06 \end{aligned}$$

Dans la but de contrôler théoriquement la courbe de titrage expérimentale du nitrate d'uranyle $1 \cdot 10^{-1}$ M, obtenue par la première méthode, nous avons calculé point par point cette courbe, en prenant comme base ce calcul la valeur de K à la force ionique $\mu \neq 0,6$.

Exemple : calcul du pH d'une solution $1 \cdot 10^{-1}$ M pour $x = 0,5$:

$$[(\text{UO}_2)_2\text{O}] = \frac{1}{2} \cdot \frac{c}{2} = \frac{c}{4} \text{ et } [\text{UO}_2^{++}] = \frac{c}{2}$$

d'où, en remplaçant dans l'expression de la constante d'hydrolyse :

$$\frac{c}{4} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{4} = K \rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{Kc}$$

d'où ,

$$\text{pH} = \frac{-\log K - \log c}{2} = \frac{5,97 + 1}{2} = 3,485$$

alors que nous avons trouvé expérimentalement 3,50.

On aurait de même :

$$\text{pour } x = 0,33 \rightarrow \text{pH} = \frac{-\log K - \log c - \log 2,66}{2}$$

$$\text{pour } x = 0,66 \rightarrow \text{pH} = \frac{-\log K - \log c + \log 3}{2}$$

On détermine, pour ces trois valeurs de x , le pH de la solution correspondant aux concentrations réalisées expérimentalement : $1 \cdot 10^{-1}$, $5 \cdot 10^{-2}$, $2,5 \cdot 10^{-2}$, et $1,25 \cdot 10^{-2}$ M. On obtient ainsi les quatre courbes parallèles de la figure 27.

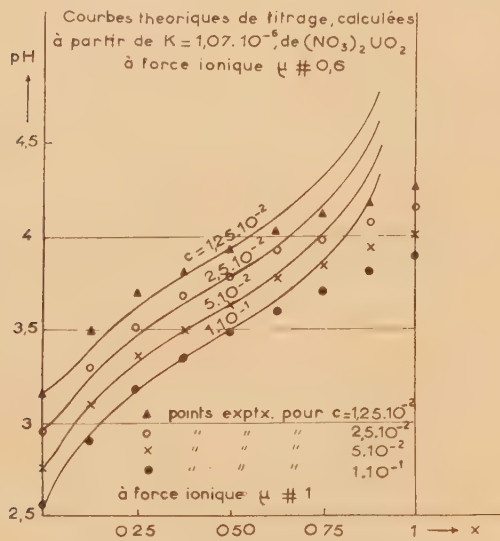


Fig. 27.

Si l'on compare les courbes ainsi obtenues avec les courbes expérimentales à force ionique très voisine ($\mu \neq 1$) (*) discutées au paragraphe précédent, on observe un accord très satisfaisant entre $x = 0$ et $x = 0,6$. Au delà de cette abscisse, les points expérimentaux sont nettement en dessous des courbes théoriques.

Deux hypothèses peuvent justifier cette discordance :

a) Formation de traces d'hydroxyde d'uranyle colloïdal dont le produit de solubilité imposerait son pH à la solution (**). Un phénomène analogue a déjà été mentionné par certains auteurs, pour le chrome et l'aluminium.

b) Si la constante de complexité du deuxième ion basique $[(\text{UO}_2)_2\text{O}]^{++}$ est trop voisine de celle du premier, il est logique que la courbe de titrage de ce dernier s'aplatisse aux environs du point d'équivalence ($x = 1$).

Quoi qu'il en soit, la concordance des courbes théoriques et expérimentales est dans l'ensemble satisfaisante. Un tel recoupement nous paraît être un argument probant à l'appui de la structure bicondensée du premier ion basique d'uranyle.

C. — Electrophorèse sur papier.

En raison du poids moléculaire très différent de l'ion simple UO_2^{++} et de l'ion basique $[(\text{UO}_2)_2\text{O}]^{++}$, il est à

(*) Nous avons déjà montré qu'une aussi faible variation de la force ionique n'entraînait que des variations négligeables du pH et de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience. (Voir note chap. n, § V, 7.)

(**) Rappelons que si le pH ne variait pratiquement pas avec le temps pour les valeurs de x comprises entre 0 et 0,6 nous avions remarqué un abaissement de celui-ci au cours du vieillissement pour $x > 0,6$, ce qui tendrait à prouver qu'il existe en solution une phase solide dont l'évolution, au cours du vieillissement, fait varier le pH.

prévoir qu'au cours d'une électrolyse, la migration de ces deux ions ne s'effectuera pas à la même vitesse. C'est ainsi que nous avions espéré séparer, par électrophorèse sur papier, l'ion simple et l'ion basique, ce qui eût constitué une preuve assez suggestive de l'existence de ces ions. Malheureusement, l'expérience n'a que partiellement répondu à nos espérances. Nous pensons cependant que les résultats obtenus méritent d'être mentionnés.

Nous avons utilisé l'appareillage préconisé par MACHEBOEUF-REBEYROTTE et BRUNERIE (76) pour la séparation des acides aminés (*). Sur une bande de papier Whatman n° 2 sont disposés sur une même ligne de départ xy , 2 mm³ des trois solutions suivantes :

- 1) $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2$ 0,1 M
- 2) $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2$ 0,1 M contenant 0,5 équivalent de soude.
- 3) $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2$ 0,1 M — 0,8 — —

La bandelette est disposée sur un support en verre, suivant l'axe xy de la figure 28. Les deux extrémités de celle-ci plongent dans des solutions de nitrate de potassium 1/40 M disposées dans deux Bêchers où sont introduites les électrodes. Lorsque le papier a été entièrement mouillé par la solution de NO_3K , on établit une différence de potentiel de 390 volts sous 0,5 milliampère par cm de papier pendant 4 h. L'opération terminée, on révèle le déplacement de chacune des gouttes avec du ferrocyanure de potassium. On trouvera figure 28 le schéma du chromatogramme obtenu. Il y est manifeste que le déplacement des ions à la cathode ne s'est pas fait à la même vitesse, et qu'il est inversement proportionnel à la teneur en ion basique de chaque goutte déposée.

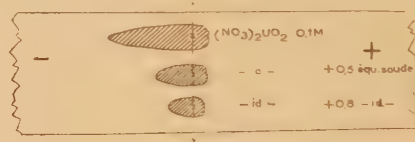


Fig. 28.

Malheureusement, cette expérience ne peut nous apporter qu'une image qualitative du phénomène : la progression des ions basiques est moins rapide que celle des ions simples, ce qui est parfaitement logique, puisque l'on sait que les premiers sont les plus lourds. La séparation recherchée de ces deux types d'ions ne nous paraît pas réalisable pour deux raisons majeures.

a) Pour un pH déterminé, il existe un équilibre mobile entre ions simples et ions basiques. Au cours de l'électrolyse, l'équilibre est déplacé dans le sens de l'ion le plus rapide.

b) Ces ions sont fixés selon leurs facultés spécifiques d'adsorption et d'échange avec les groupements fonctionnels—OH du papier. En effet, si l'on poursuit au delà de 4 h la durée de l'électrolyse, la progression des ions ne se poursuit pas. Il y a donc sûrement adsorption.

D. — Conclusion.

Notons que comme le plomb et le bismuth, le nitrate et le perchlorate d'uranyle donnent naissance à des ions basiques de condensation croissante, et suivant un processus discontinu :

1 ^{er} stade	$\rightarrow$	UO_2^{++}
2 ^e stade	$\rightarrow$	$[(\text{UO}_2)_2\text{O}]^{++}$
3 ^e stade	$\rightarrow$	$[(\text{UO}_2)_3\text{O}_2]^{++}$

(*) Je prie M. le Professeur MACHEBOEUF et son assistant M. GANZIN qui m'ont enseigné cette nouvelle technique à l'Institut Pasteur de bien vouloir accepter ici mes plus vifs remerciements.

III. — LE GLUCINIUM.

SIDWICK-LEWIS (96), PUCHE-JOSIEN (88) et JOSIEN (89) ont déjà montré, par différentes méthodes physico-chimiques l'existence d'un sulfate basique de glucinium soluble et bien défini : $\text{SO}_3 \cdot 2\text{GIO}$. L'ion correspondant GIOH^+ fut étudié par SOUCHAY (99) qui conclut, par cryoscopie au point de transition $\text{SO}_4\text{Na}_3 - \text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, à la tétracondensation de cet ion. Cette structure fut confirmée par nos mesures potentiométriques sur les nitrates et perchlorates de glucinium (32).

On trouvera figure 29 les courbes de titrage par la soude du perchlorate de glucinium 10^{-1} et 10^{-2} M dans ClO_4Na 1 M. Les courbes du nitrate de glucinium à mêmes concentrations en présence de NO_3K 1 M (le réactif de titrage est KOH), sont rigoureusement identiques (*).

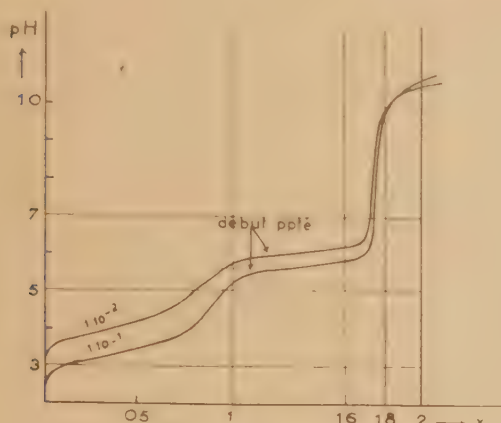


Fig. 29

Ces courbes présentent un premier point d'équivalence assez peu prononcé pour $x = 1$, et un second très net pour $x = 1,78$. La position anormale de ce dernier point d'équivalence qui, théoriquement, devrait avoir lieu pour $x = 2$ [formation stœchiométrique de $\text{Gl}(\text{OH})_2$], est cependant très voisine de celle qui fut donnée dans le cas du sulfate, par BRITTON (11) et TEYSSÈDRE-SOUCHAY (114). Ce point d'inflexion reste constant quelle que soit la concentration de l'électrolyte indifférent NO_3K ou ClO_4Na . On observe seulement une légère translation dans l'échelle des ordonnées. D'autre part, les valeurs du pH obtenues immédiatement après l'addition d'alcali, restent identiques à elles-mêmes après un repos de trois jours, jusqu'à $x = 1$. Contrairement à Cr, Al et Th, l'évolution des solutions de nitrates et perchlorates basiques de glucinium est donc très rapide.

Les droites (**) $\text{pH} = f(\log V - \log V_0)$ issues des mesures de pH en fonction de la dilution effectuées à différentes époques du titrage de perchlorate, sont données figure 30.

Les nombres mentionnés en face de chaque droite indiquent la variation du pH pour une dilution de 10. Ces nombres sont remarquablement concordants et donnent pour moyenne 0,75 unité pH pour $\Delta \log V = 1$. Ce qui,

(*) Dans ce cas encore, la nature de l'anion est sans influence sur l'état de condensation du cation basique.

(**) Nous avons que c'est là le critère de l'existence, entre $x=0$ et $x=1$, d'un seul et unique ion basique.

d'après la relation [5], correspond à une valeur du degré de condensation n de $\frac{1}{2}$, puisque :

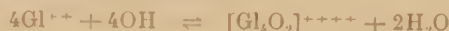
$$\frac{n-1}{n} = 0,75$$

$$(P = n \text{ car } 10\text{H}^+ \rightarrow 1\text{Gl})$$

d'où

$$[n = \frac{1}{2}]$$

L'alcalinisation des nitrates et perchlorates de glucinium donne donc naissance à des ions basiques tétracondensés, suivant le schéma :



compte non tenu des molécules d'eau.

Nous avons vu chap. I que ce mécanisme a été vérifié par deux autres méthodes : cryoscopie dans l'eutectique ClO_4NH_4 -Glace, et variation du pH en fonction de la dilution dans la région hétérogène du titrage entre $x = 1$ et $x = 1,78$ (application de la relation 7).

Signalons que si nos conclusions sont concordantes avec

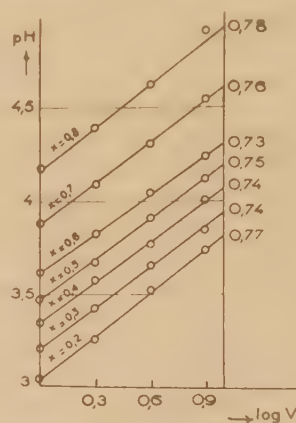


Fig. 30.

celles de TEYSSÈDRE-SOUCHAY (114) formulées à l'occasion de leurs travaux sur les sulfates basiques, elles sont en contradiction avec les hypothèses de JANDER-JAHR (61) qui admettaient l'existence d'un ion basique bicondensé dans la composition duquel interviendraient des ions NO_3^- et des molécules d'eau :



formule de constitution d'autant plus bizarre, que nous n'avons jamais trouvé d'exemples où les ions nitriques, en solutions suffisamment diluées, s'immiscent dans un assemblage ionique complexe. Il est vrai que la méthode utilisée par ces auteurs (mesure des constantes de diffusion) est assez peu précise.

Enfin, si la constitution du premier ion basique de glucinium ($x = 1$) paraît définitivement établie, il n'en est pas de même des ions plus basiques correspondant aux sels très peu solubles qui se forment au delà de $x = 1$. En pareil cas, une seule méthode avait quelque chance de succès : l'examen de l'évolution de la solubilité, lorsqu'on fait varier la concentration de l'anion en solution. Cette étude fut un échec, sans doute en raison de la trop faible solubilité du sel basique. Vraisemblablement, le ou les sels basiques engendrés à ce stade du titrage, sont du type « Feitknecht ».

CHAPITRE IV

Ainsi qu'il a été vu, le plomb, le bismuth et l'uranium sont susceptibles d'engendrer une série d'ions basiques successifs de condensation croissante et d'une façon *discontinue*. On peut mettre en évidence un certain nombre d'exemples où le processus hydrolytique relève d'un mécanisme tout à fait différent. Cette seconde catégorie de sels n'engendre en général qu'un seul type d'ions basiques, bien déterminé, suivi, au cours du titrage, par toute une série d'ions de constitution encore mal connue, de condensation croissante et *continue*.

Avant toute étude systématique de ce type de sels, il nous a paru intéressant, afin de mettre à l'épreuve nos méthodes d'investigations, d'étudier le mécanisme d'hydrolyse d'ions métalliques engendrant directement l'hydroxyde sans passage intermédiaire par le stade sel basique. C'est le cas des ions Ag^+ .

I. — L'ARGENT.

Il est connu que les sels d'argent ne donnent effectivement pas de sels basiques au cours de l'hydrolyse. Si l'on admet comme équation du phénomène :



la dilution d'une solution de NO_3Ag pur devrait donner, d'après la relation 13, une variation de pH de :

$$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta \log V} = \frac{n'}{q+1} = \frac{1}{1+1}$$

soit 0,50 unité pH pour une dilution de 10.

C'est ce que nous avons contrôlé expérimentalement :

Le nitrate d'argent a été recristallisé trois fois, dans l'acide nitrique 1.10^{-3} N. Et l'agent de dilution, NO_3K , recristallisé dans l'eau bidistillée. Nous avons préparé des solutions 2.10^{-1} N de ces deux sels, et réalisé les mélanges suivants :

	1	2	3	4	5
$\text{cm}^3 \text{NO}_3\text{Ag} \quad 2.10^{-1} \text{ N}$	25	12,5	6,25	2,5	1,25
$\text{cm}^3 \text{NO}_3\text{K} \quad 2.10^{-1} \text{ N}$	0	12,5	18,75	22,5	23,75

Les mesures de pH furent faites à 18°, en utilisant un siphon relié à NO_3K 2 N, afin d'éviter la précipitation de AgCl lors de l'introduction du siphon à KCl de l'électrode à calomel. Le compte rendu de ces mesures exprimées sous la forme $\text{pH} = f(\log [\text{Ag}^+])$, est porté sur la figure 31. Les pH étant très élevés, (AgOH est une base assez forte), nous avons dû prendre des précautions particulières

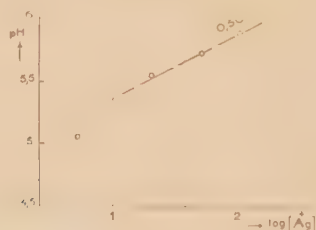


Fig. 31.

rement sévères contre le gaz carbonique de l'air. C'est ce qui explique que nous n'ayons pas mentionné les points expérimentaux relatifs aux concentrations inférieures à M/100, car malgré les précautions prises, les valeurs obtenues n'étaient pas reproductibles.

Conformément à notre hypothèse, les points expérimentaux se rangent d'une manière satisfaisante sur une seule droite, de pente 0,50.

On remarque que la mesure n° 1 : ($[\text{Ag}^+] = 2.10^{-1}$) est nettement en dehors de la droite. Ceci est probablement dû à une variation des coefficients d'activité. En effet, le rayon ionique des ions Ag^+ est trop éloigné de celui des ions K^+ pour que l'on puisse confondre leur coefficient d'activité. Or seules les quatre dernières solutions contiennent un excès important d'ions K^+ .

Notons qu'un travail analogue a été publié par CARRIÈRE-GUITER (18). Ces auteurs donnent une courbe

$$\text{pH} = f(\log [\text{Ag}^+])$$

décalée, par rapport à la nôtre, de plus d'une unité pH vers les pH acides. Nous pensons que cette discordance provient de la qualité du sel employé : le sel du commerce est recristallisé dans de l'acide nitrique trop concentré. En effet, si l'on considère la pente générale de la courbe donnée par ces auteurs, on trouve environ une unité pH pour une dilution de 10, ce qui correspondrait à la dilution de l'acide fort NO_3H , entraîné par occlusion au cours de la recristallisation du nitrate d'argent. D'autre part, la courbe publiée est constituée par une série de segments de droites, de pentes variables, auxquels correspondraient selon les auteurs des mécanismes hydrolytiques différents, ce qui est en contradiction avec nos conclusions (*). Nous pensons que la technique employée (indicateurs colorés), beaucoup moins précise que la nôtre (électrode de verre), est de nature à expliquer cette nouvelle discordance.

Enfin, signalons, au titre de justification de nos mesures, que le calcul approximatif de la constante de basicité K_b de l'hydroxyde, à partir de la constante d'hydrolyse k_h déduite de nos données expérimentales, est assez proche de la valeur fournie par les tables (**).

En conclusion, l'hydrolyse des ions Ag^+ paraît relever d'un mécanisme simple : passage direct du cation à l'hydroxyde sans formation de sels basiques intermédiaires. Ce cas n'est d'ailleurs pas unique. Un processus identique a déjà été signalé pour les ions Fe^{+++} (BEZIER (4) et SOUCHAY (99), et les ions Y^{+++} et Ce^{+++} (JANDER-MOHR (62)).

II. — L'ALUMINIUM.

Historiquement, ce sont TREADWELL-LIEN (116) et TREADWELL-ZURCHER (115) qui, les premiers, mirent en évidence des sels basiques d'aluminium solubles. Ces auteurs remarquèrent que la dissolution d'aluminium métallique dans une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique donnait naissance à des chlorures basiques solubles qui se distinguent des sels normaux par certaines réactions caractéristiques (***). Ils conclurent à l'existence de

(*) Il est vrai qu'au cours de nos mesures l'amplitude de variation de $[\text{Ag}^+]$ était assez limitée.

(**) Exemple :

pour $[\text{Ag}^+] = 1.10^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 5,38$ d'où $[\text{H}^+] = 4,17.10^{-6}$

$$k_h = \frac{[\text{AgOH}][\text{H}^+]}{[\text{Ag}^+]} = 1,74.10^{-10} \text{ puisque } [\text{AgOH}] = [\text{H}^+].$$

Si l'on prend pour produit ionique de l'eau $k_e = 1.10^{-14}$

$$\text{on a : } k_b = \frac{k_e}{k_h} \neq 6.10^{-5},$$

résultat assez concordant avec la valeur donnée par les tables (140-4) si l'on tient compte de la différence de force ionique des milieux dans lesquels les mesures ont eu lieu.

(***) Ex : précipitation avec l'oxalate d'ammonium en excès et disparition du saut de potentiel correspondant à la formation de l'aluminate, lors du titrage par la soude.

deux ions basiques successifs, auxquels ils attribuèrent la constitution : $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, et $[\text{Al}_2(\text{OH})_5]^+$. Mais d'après KUNTZEL-RIESS-KONIGFELD (69), le mécanisme serait plus compliqué, et ferait intervenir les deux phénomènes successifs suivants :

a) Hydrolyse primaire, avec formation du sel basique soluble.

b) Polymérisation du sel basique, qui donne une nouvelle forme résistante aux acides (formation de dérivés « ol »).

Ces deux formes de combinaisons avaient d'ailleurs été déjà envisagées pour le chrome, par BJERRUM (5).

Plus tard, P. SOUCHAY (99) montrait, par cryoscopie dans l'eutectique NO_3K — glace, que s'il existait un premier ion basique bicondensé bien défini $[\text{Al}_2\text{O}]^{++}$, on doit admettre au delà de $x = 1$ une aggrégation continue jusqu'à $x = 2,2$ — abscisse pour laquelle apparaît le précipité.

A. — Variation du pH en fonction de la dilution dans la région tamponnée de la courbe de titrage du nitrate.

Nous avons préparé une série de flacons, contenant 100 cm^3 d'une solution $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ en nitrate d'aluminium, et 1 M en nitrate de potassium, dans lesquels nous avons ajouté de la potasse 1 N de façon à réaliser des mélanges, à volume constant, correspondant à des valeurs de x de $0,25$ — $0,50$ — $0,75$. Chaque solution est ensuite diluée par NO_3K 1 M dans les rapports $1/2$, $1/4$, $1/8$. Les mesures de pH ont été faites après deux heures de vieillissement (*).

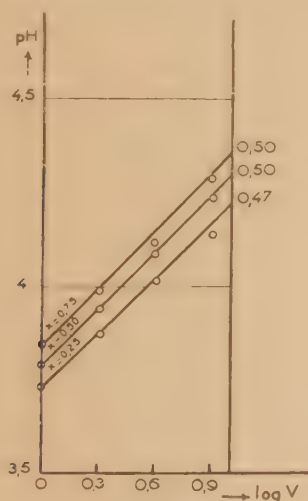


Fig. 32.

Les résultats expérimentaux sont consignés figure 32. On obtient des droites, et la valeur moyenne de

$$\Delta \text{pH} / \Delta \log V$$

est de $0,50$ unité pH pour $\Delta \log V = 1$ (**) ce qui donne, d'après la relation 5 :

$$n = 2$$

en parfait accord avec les mesures cryoscopiques de SOUCHAY.

(*) L'équilibre ionique est beaucoup plus rapide que pour le chrome. Il ne dépasse pas $1/2$ heure dans un tel milieu.

(**) Cette valeur reste constante jusqu'à $x = 1$, ce qui atteste bien le caractère unique de l'ion basique engendré entre $x = 0$ et $x = 1$.

Entre $x = 0$ et $x = 1$ l'équilibre est donc du type :



compte non tenu des molécules d'eau

Pour $x > 1$ les variations de pH avec $\log V$ ne sont pas linéaires et dépendent de x , ce qui atteste la coexistence en solution de plusieurs particules de condensations différentes.

B. — Variation du pH en fonction de la dilution du nitrate pur.

1° Préparation de $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$ d'un haut degré de pureté.

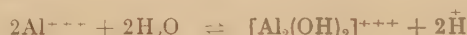
On reprend 500 g environ de nitrate d'aluminium pur « Prolabo » par 80 cm^3 d'acide nitrique $6 \cdot 10^{-2} \text{ N}$ (*). On chauffe jusqu'à fusion de l'hydrate (70°) en contrôlant la température, et on recristallise rapidement afin d'obtenir des microcristaux. On essore, et on effectue de la même façon quatre cristallisations successives en diminuant chaque fois le volume d'acide utilisé pour la dissolution. On essore alors énergiquement pendant une demi-heure et on sèche avec du papier Joseph. Le nitrate obtenu, conservé en flacons bouchés émeri, contient $40,5 \%$ d'eau.

2° Mesures de pH en fonction de la dilution.

La liqueur d'origine est à $1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ en $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$ et la liqueur de dilution à $2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ en $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$. Les précautions opératoires sont analogues à celles que nous avons déjà relatées. On trouvera figure 33 les courbes obtenues pour deux séries de mesures à force ionique $0,60$ et $0,12$ [$(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$]. Les points expérimentaux de la fonction $\text{pH} = f(\log V - \log V_0)$ (**) se situent sur deux droites concourantes, dont les pentes sont très proches des valeurs théoriques $0,666$ et $0,50$ correspondant d'après la relation [13] à $n' = 2$ et $n' = 1$.

Le mécanisme hydrolytique du nitrate d'aluminium s'effectue donc suivant deux processus distincts :

a) Pour $c > 1 \cdot 10^{-2}$: Prédominance des ions basiques bicondensés, dont l'existence a déjà été mise en évidence plus haut :



La relation [22] :

$$[\text{H}^+] = 2K_1 \frac{c^2}{[\text{H}^+]^2} + K_2 \frac{c}{[\text{H}^+]}$$

permet de calculer la constante d'hydrolyse :

$$\frac{[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{++} [\text{H}^+]^2}{[\text{Al}^{+++}]^2} = K_1 = \begin{cases} 5,82 \cdot 10^{-9} & \text{pour } \mu \neq 0,6 \\ 8,72 \cdot 10^{-9} & \text{pour } \mu \neq 0,12 \end{cases}$$

b) Pour $c < 5 \cdot 10^{-3}$: Prédominance d'ions basiques monomères :



équilibre régi par la constante :

$$\frac{[\text{AlOH}]^{++} [\text{H}^+]}{[\text{Al}^{+++}]} = K_2 = \begin{cases} 1,07 \cdot 10^{-6} & \text{pour } \mu \neq 0,6 \\ 1,83 \cdot 10^{-6} & \text{pour } \mu \neq 0,12 \end{cases}$$

(*) On trouvera figure 33 les courbes obtenues avec $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$ purifié dans différentes conditions. Les mesures sont reproductibles pour des concentrations en NO_3H comprises entre 1 M et $6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Pour des teneurs inférieures, de fortes proportions d'ions basiques apparaissent et souillent les cristaux. Sur le choix des concentrations de l'acide au sein duquel s'effectue la cristallisation, voir les remarques de GRANSTON-BROWN (23).

(**) Le pH est assez élevé pour qu'il soit possible de négliger $[\text{H}^+]$ devant c . On peut donc utiliser la relation simple (13).

c) Pour $1.10^{-2} > c > 5.10^{-3}$: Coexistence des deux ions en proportions équivalentes.

A titre de contrôle, nous avons calculé la courbe $\text{pH} = f(\log V)$ à partir de la relation [22]. La courbe obtenue se rapproche d'une façon satisfaisante de la courbe expérimentale (fig. 33.)

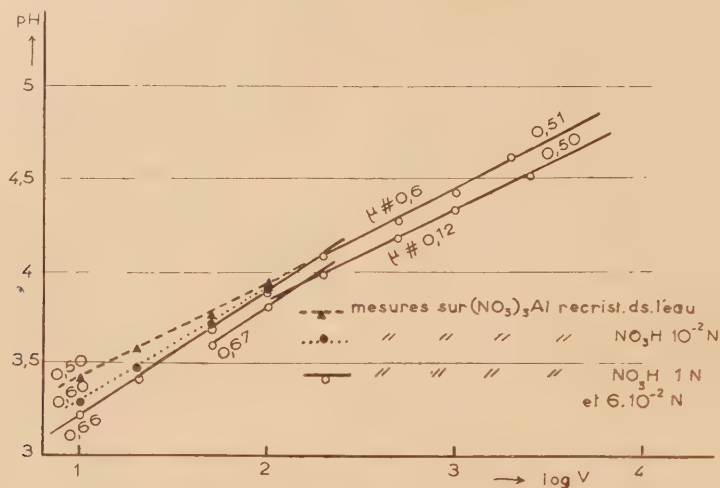


Fig. 33.

Signalons qu'une étude analogue fut faite sur le sulfate par CRANSTON-BROWN (23) à l'électrode de verre, et par GUITER (52) à l'aide d'indicateurs colorés. Les points expérimentaux obtenus par les premiers peuvent se ranger sur une droite de pente assez inférieure à 0,50 dans un domaine de pH un peu plus élevé que le nôtre. Quant à GUITER, il obtint, dans un domaine de pH assez proche du nôtre, toute une série de segments de droites de pentes croissant avec la dilution (*), ce qui supposerait une condensation croissante des ions basiques lorsque c diminue. Un tel résultat est assez inattendu, car dans tous les cas que nous avons étudiés, la dilution a toujours engendré une diminution de condensation.

Nous pensons que ces divergences sont probablement dues au fait que ces auteurs n'ont pas opéré à force ionique constante, et que nous avons étudié le nitrate et non pas le sulfate. En effet, les ions SO_4^{2-} ayant, contrairement aux ions NO_3^- , tendance à s'immiscer dans un édifice complexe, du fait de leur forte charge et de leur petit rayon ionique, les ions basiques étudiés par ces différents auteurs étaient forcément d'une structure plus compliquée que celle que nous avons donnée. Les lois qui régissent les équilibres de tels ions ne seront évidemment pas aussi simples que celles que nous avons utilisées. D'ailleurs cette hypothèse fut manifestement mise en évidence par les travaux de LEPEINTRE (72) qui, électrolysant une solution de $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$ dans une cellule compartimentée, retrouva une partie de métal à l'anode.

3° Recoupement des résultats.

Nous avons tracé les courbes de titrage théoriques du nitrate d'aluminium par la potasse (fig. 34), calculées à partir de $K_1 = 5,82.10^{-3}$ pour $c = 5.10^{-2}$, $2,5.10^{-2}$, $1,25.10^{-2}$ et $6,25.10^{-3}$ (**). Dans ce cas, contrairement au plomb et à l'uranyle, les courbes calculées sont très différentes des courbes expérimentales, ce qui paraît infir-

(*) Auxquels correspondraient, selon l'auteur, des mécanismes hydrolytiques variant avec c .

(**) On trouvera chap. II, par. V, 7, le mode de calcul qui nous a permis de construire point par point ces courbes théoriques.

mer nos conclusions précédentes concernant la constitution des ions basiques issus de l'hydrolyse. Nous pensons que cette anomalie peut trouver sa justification dans l'hypothèse que P. SOUCHAY (99) formula au sujet du chrome dont le comportement est très analogue à celui de l'aluminium :

« Il y aurait empiètement, dans cette région du titrage, des phénomènes apparaissant aux valeurs de $x > 1$, c'est-à-dire présence de particules fortement condensées

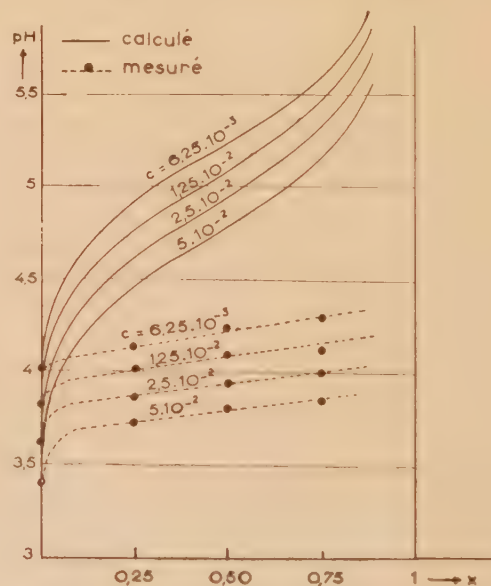


Fig. 34.

et en fausse solution (parmi lesquelles l'hydroxyde). Cette présence non négligeable explique :

a) L'absence, sur les courbes $\text{pH} = f(x)$, de point d'inflexion pour $x = 1$.

b) La forme peu inclinée de ces courbes : il suffit en effet de la présence d'un peu d'hydroxyde, très peu soluble, pour que les valeurs du pH qu'elles représentent soient justiciables de la formule du produit de solubilité de cet hydroxyde, qui conduit, il est facile de s'en rendre compte,

à des courbes peu inclinées. Sur de telles courbes, voir : KUNTZEL-RIESS-KÖNIGFELD (69) et LACROIX (71). »

En somme, il existerait, dès le début du titrage, outre les ions Al^{+++} et $[\text{Al}_2\text{O}]^{++++}$ des particules d'hydroxyde de nature colloïdale, dont la solubilité impose le pH à la solution (*) en bouleversant la courbe théorique basée sur l'unique hypothèse d'un équilibre entre ions simples et ions basiques.

Comment expliquer alors la variation du pH avec la dilution dans des proportions compatibles avec l'existence d'ions $[\text{Al}_2\text{O}]^{++++}$, puisque ce pH serait imposé par la solubilité de certaines particules colloïdales? Il est probable que la variation du pH ne dépend pas des ions en équilibre avec ces particules peu solubles, puisque, à force ionique constante et lorsque l'équilibre solide-solution est atteint, la concentration de ces derniers reste invariable, quelle que soit la dilution, mais dépend des ions basiques $[\text{Al}_2\text{O}]^{++++}$ majoritaires, dont les lois de condensation imposent son pH à la solution. Une telle hypothèse rend compte de la non-identité, en valeur absolue, des pH calculés et mesurés, alors qu'en valeur relative, la variation du pH suit les lois de dilution de l'ion $[\text{Al}_2\text{O}]^{++++}$.

En résumé, lors du titrage par un alcali d'une solution de nitrate d'aluminium, il y a d'abord formation d'un ion basique bien défini bicondensé $[\text{Al}_2\text{O}]^{++++}$ pour $x = 1$. Cet ion coexiste certainement avec des composés peu solubles en fausse solution : hydroxyde ou sels de basicité et de condensation plus élevées. Au delà de $x = 1$, la condensation des particules croît progressivement avec la basicité, et certaines de ces dernières se maintiennent difficilement en solution vraie.

Signalons que nos conclusions ne sont pas tout à fait en accord avec les travaux de JANDER-WINKEL (63) d'après lesquels la condensation progressive commencerait dès $x = 0$.

III. — LE CHROME.

L'hydrolyse des sels de chrome s'effectue suivant un mécanisme très voisin de celui de l'aluminium : l'alcalinisation progressive ne donne pas de précipité jusqu'à $x = 1$ et la liqueur passe du violet-bleu au vert. Au delà de $x = 1$, le précipité une fois formé, se redissout à la longue, en un temps qui croît avec x . Enfin, au delà de $x = 2,3$ il y a formation d'un gel.

Dans tous les cas envisagés jusqu'ici, la condensation du cation basique était une conséquence directe de l'alcalinisation. Il n'en est pas de même pour les sels de chrome : les solutions évoluent profondément avec le temps (formation par « olation » de complexes condensés très stables), comme le prouvent de nombreux travaux (**). Ainsi BJERRUM (6) a montré que l'alcalinisation des solutions de chlorure de chrome s'accompagnait de la formation de l'ion basique CrOH^{++} pour $x < 1$, mais cet auteur notait déjà que la constante d'hydrolyse k augmentait avec la dilution et variait suivant l'électrolyte étranger employé. Pour $x > 1$, on n'obtiendrait pas l'ion $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$ attendu, mais coexistence de CrOH^{++} et de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ colloïdal, alors que d'après STIASNY-BALANYI (111) se formeraient des composés très condensés et semi-colloïdaux de condensation difficile à préciser.

Quelle que soit la constitution de ces complexes, on sait qu'ils évoluent très lentement à froid (KUNTZEL-RIESS-KÖNIGFELD (69) donnent quatre semaines comme temps d'évolution complet), mais qu'ils sont accélérés par la

chaleur (7) qui, par surcroît, complique ces phénomènes par formation d'« oxodérivés » encore plus stables (75).

Le vieillissement est également influencé par la concentration propre de l'ion actif, et par celle de l'électrolyte étranger. Ainsi, nous avons constaté qu'en présence de NO_3K (*), des solutions 10^{-1} M (mélange en proportions variables d'ion simple et d'ion basique) atteignent leur équilibre en quatre jours, alors qu'il faut 10 jours pour des solutions 10^{-2} M.

Nous avons opéré sur des mélanges 10^{-1} M en nitrate de chrome et 1 M en nitrate de potassium. Par addition de potasse 2 N, nous avons réalisé les valeurs de $x = 0,25$, 0,50 et 0,75. Les dilutions furent faites rapidement avec NO_3K 1 M dans les rapports habituels, le pH mesuré immédiatement. On renouvela les mesures quatre fois dans la première journée, et deux fois dans les jours suivants, jusqu'au treizième (**).

Au début, les pH correspondant aux dilutions extrêmes (1 et 1/8) sont presque identiques. Donc, à ce stade, pas de condensation notable. Puis on observe que les dilutions 1/1 vieillissent beaucoup plus rapidement que les dilutions 1/8. L'écart entre les deux courbes atteint un maximum de 0,65 unité pH après cinquante heures, pour diminuer ensuite. Après quatre jours, les dilutions 1/1 ont atteint leur équilibre, alors qu'il faut 10 jours pour les dilutions 1/8.

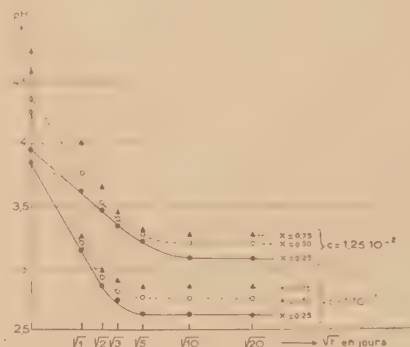


Fig. 35.

Le vieillissement des mélanges correspondant à $x = 0,25$, 0,50 et 0,75 est représenté sur le graphique 35, où sont figurées en abscisse les racines carrées des temps en jours.

L'évolution terminée, on établit les courbes

$$\text{pH} = f(\log V - \log V_0)$$

(fig. 36). Ce sont des droites, dont la pente moyenne est de 0,50 unité pH pour une dilution de 10, ce qui correspond, d'après la relation [5], à $n = 2$. L'équation de formation des ions basiques de chrome est donc du même type que celle des ions basiques d'aluminium, et s'écrit



aux molécules d'eau près.

Seul cet ion paraît bien défini. Pour $x > 1$, nous ne sommes plus, en effet, en présence d'un seul ion basique, mais d'un mélange, car la pente des droites $\Delta \text{pH} / \Delta \log V$, variant avec x n'est plus théoriquement compatible avec l'existence d'un ion unique. La condensation devient telle que l'on obtient probablement des agrégats moléculaires

(*) En raison de la présence de cet électrolyte de base à forte concentration, le temps d'évolution de nos solutions est toujours beaucoup plus court que celui donné par les auteurs cités plus haut.

(**) Pour éviter toute diffusion des ions Cl^- de l'électrode au calomel, qui troubleraient l'évolution des solutions, nous avons interposé un siphon-relai à NO_3K dans la chaîne des électrodes

(*) Nous avons vu qu'un phénomène analogue qui ne débutait qu'à partir de $x = 0,6$ se produisait probablement dans le cas du $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2$.

(**) L'importance capitale de l'état ionique de ces solutions dans le tannage des cuirs explique l'abondance de la littérature à ce sujet.

de nature semi-colloïdale. La condensation ionique moyenne croît d'une manière continue avec x jusqu'à l'apparition d'un colloïde, puis d'un précipité.

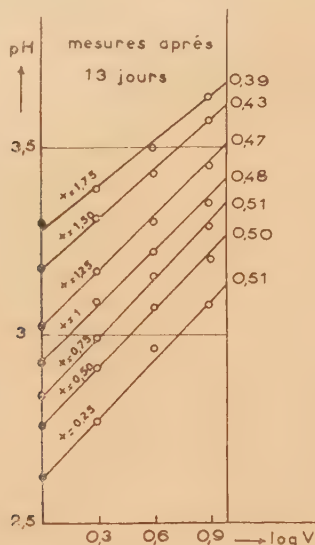


Fig. 36.

La formule $[\text{Cr}_2\text{O}]^{++++}$, que nous avons attribuée au premier ion basique, est en accord avec les idées de BJERRUM ainsi qu'avec celles de SOUCHAY et STIASNY-BALANYI, mais en contradiction avec les conclusions de JANDER-SCHELE (64) et JANDER-JAHR (61) qui, par la méthode beaucoup moins précise des constantes de diffusion, ont conclu, non pas à un premier ion défini jusqu'à $x = 1$, mais à une condensation progressive des particules, dès le début de la neutralisation.

IV. — LE THORIUM.

Il est connu que l'alcalinisation des sels de Th^{++++} donne naissance à des sels basiques solubles, dérivés de l'ion ThO^{++} . CHAUVENET-TONNET (20), opérant sur le chlorure, ont déjà montré la stabilité de cet ion et son caractère bien défini. Puis, CHAUVENET et SOUTEYRAND-FRANCK (21) ont répété l'expérience sur le nitrate, et obtenu par conductimétrie, deux points anguleux, le premier pour $x = 2$, ce qui correspondrait à l'équilibre



le second pour $x = 4$, ce qui correspondrait à la formation stœchiométrique de l'hydroxyde.

Plus récemment, P. SOUCHAY (99) montrait par cryoscopie, dans l'eutectique NO_3K -glace, que l'on devait attribuer à cet ion la condensation 4.

Si l'ion ThO^{++} est condensé, la réaction doit s'écrire



Th^{++++} n'étant pas condensé, $n' = 1$ et d'après les coefficients de réaction, $P = 2n$. D'où, d'après [5]:

$$\text{d'où} \quad \frac{\Delta \text{pH}}{\Delta \log V} = \frac{n-1}{2n} = 0,375 \text{ si } n = 4.$$

Au cours du titrage par la potasse 2 N d'une solution 10^{-4} M en nitrate de thorium, et 1 M en nitrate de potassium, nous avons observé dès le début un précipité, qui se redissout de plus en plus lentement lorsque x croît.

Pour $x = 2,5$ le précipité met plus d'une heure à se redissoudre, puis reste inaltéré au delà (*). Après équilibre, les mesures de pH ne révèlent qu'un seul saut de potentiel correspondant approximativement à $x = 3$, donc bien avant la formation de l'hydroxyde ($x = 4$).

Entre $x = 2$ et $x = 3$ le pH n'est plus fonction linéaire de la dilution (fig. 37 pour $x = 2,5$), ce qui prouve que l'ion basique n'est plus unique au delà de $x = 2$. Comme dans le cas du chrome et de l'aluminium, il y aurait donc apparition, au delà de cette limite, de plusieurs ions basiques de condensations variables et progressives, très probablement à l'état de sels semi-colloïdaux (**).

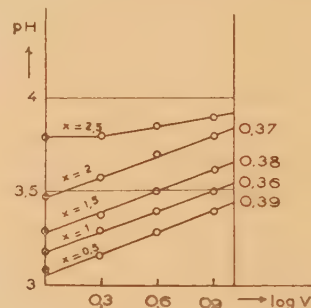


Fig. 37.

Les mesures de pH effectuées après plusieurs jours ont montré que les solutions évoluaient très peu, le premier précipité une fois totalement redissous. Les courbes $\text{pH} = f(\log V - \log V_0)$ sont représentées figure 37. Ce sont des droites, dont le coefficient moyen de pente est de 0,375 unité pH pour une dilution de 10, en parfait accord avec la valeur 4 attribuée par SOUCHAY à n .

L'équation de formation des ions thoryle doit donc s'écrire :



aux molécules d'eau près.

Ce résultat est à rapprocher des mesures de JANDER-JAHR (61) qui avaient obtenu une différence notable entre les degrés de condensation des nitrates et perchlorates de zirconium. Les constantes de diffusion des solutions de $(\text{ClO}_4)_4\text{Zr}$ restaient fixes jusqu'à $x = 3$, alors que celles des solutions de $(\text{NO}_3)_4\text{Zr}$ variaient avec x et avec le temps. L'identité de comportement que nous avons montrée en de nombreuses occasions des ions NO_3^- et ClO_4^- nous paraît en contradiction avec les expériences de ces auteurs. Eu égard au parallélisme étroit existant (***) entre les propriétés de Zr^{++++} et Th^{++++} , nous avons tenu à vérifier ces conclusions, en effectuant des mesures de pH dans des conditions analogues aux précédentes, non plus sur le nitrate, mais sur le perchlorate de thorium. Ces mesures, effectuées en présence de ClO_4Na 1 M, nous ont donné des droites représentatives de la fonction

$$\text{pH} = f(\log V - \log V_0),$$

dont la moyenne des coefficients angulaires était, comme

(*) CHAUVENET et SOUTEYRAND-FRANCK (21) opérant sans électrolyte indifférent et sur des solutions cinq fois moins concentrées en ion actif, ont obtenu une solution limpide jusqu'à $x = 4$.

(**) Une étude tout-à-récente de CORNIC-RÉAS (22) effectuée sur le perchlorate de zirconium dont les propriétés sont très voisines de celles de $(\text{ClO}_4)_4\text{Th}$, conclut à un mécanisme identique à celui que nous donnons.

(***) Les sels de Zr^{++++} étant plus hydrolysables que ceux de Th^{++++} , nous avons préféré opérer sur ces derniers pour ne pas avoir à faire intervenir dans la relation de BYE, les corrections dues aux ions H^+ dont la concentration ne peut pas être négligée devant celle des ions Zr^{++++} .

pour le nitrate (*) de 0,370 unité pH pour $\Delta \log V = 1$.

Il faut en déduire, contrairement aux conclusions de JANDER-JAHR, que les ions nitriques et perchloriques présentent entre eux une grande analogie, et n'ont par ailleurs aucune influence sur l'état de condensation des ions basiques.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous avons étudié la constitution des ions basiques des perchlorates et nitrates de :

Ag⁺, Pb⁺⁺, UO₂⁺⁺, Gl⁺⁺, Bi⁺⁺⁺, Sb⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺, Cr⁺⁺⁺ et Th⁺⁺⁺⁺.

La nature condensée de ces ions paraît maintenant hors de doute. Nous l'avons mis en évidence par plusieurs méthodes. Quoique très différentes, ces méthodes se recoupent dans la quasi totalité des exemples choisis. Elles font appel aux techniques suivantes :

1° Cryoscopie dans l'eutectique ClO₄NH₄-glace.

2° Potentiométrie :

a) Variation du pH en fonction de la dilution dans la région tamponnée du titrage du sel pur par un alcali.

b) Variation du pH en fonction de la dilution du sel pur.

c) Variation du pH en fonction de la dilution dans la région hétérogène du titrage.

3° Spectrophotométrie dans l'ultra-violet.

4° Mesure polarographique des variations de solubilité en fonction de la concentration de l'anion.

L'action ménagée des alcalis sur les sels neutres ne relève pas d'un processus unique. Nous avons en effet rencontré plusieurs types de mécanismes :

1° L'alcalinisation engendre directement l'hydroxyde, sans formation de sels basiques.

Exemples : Ag⁺, Fe⁺⁺⁺, Y⁺⁺⁺, Ce⁺⁺⁺

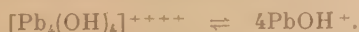
2° L'alcalinisation engendre plusieurs ions basiques successifs, de degré de condensation croissant, et suivant un processus discontinu.

Exemples : a) Perchlorate de plomb.

Formation d'un premier ion basique tétracondensé suivant le schéma :



Cet ion, très stable, ne se dissocie en ions monomères qu'à des concentrations inférieures à 10⁻⁶ M.

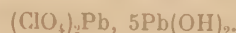


Formation par alcalinisation plus poussée d'un second ion plus basique suivant un processus rigoureusement discontinu. Cet ion possède probablement neuf atomes de plomb, quoique la précision des mesures ne nous per-

mette pas de choisir entre 8 et 9. Nous avons proposé, sous toute réserve, le mécanisme suivant :

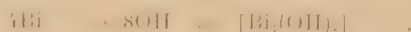


Cet ion est suivi, par alcalinisation encore plus poussée, d'un sel plus basique très peu soluble :



b) Perchlorate de bismuth.

En premier lieu, la formation de l'ion bismuthyle tétracondensé, suivant la réaction :



Au delà, formation sans stade intermédiaire d'un ion plus basique octocondensé, dont le perchlorate est beaucoup moins soluble que le précédent :

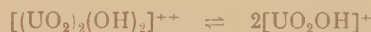


c) Perchlorate et nitrate d'uranyle.

Premier ion basique bicondensé suivant :



Ion d'une très grande stabilité, qui ne se dissocie en ions monomères UO₂OH⁺ qu'à des concentrations bien inférieures à 10⁻⁶.



suivi d'un second ion plus basique tricondensé suivant :



Les équilibres n'ont pas, dans ce cas, la rapidité des précédents. Il se forme dès le début de l'alcalinisation, des agrégats de nature semi-colloïdale, lents à se redissoudre.

d) Nitrate, perchlorate et sulfate de glucinium.

Formation d'un ion basique tétracondensé suivant le mécanisme :



Cet ion, dont la formation stœchiométrique a lieu pour l'addition de 1 équivalent d'alcali par atome de Gl est suivi de un ou plusieurs sels basiques très peu solubles, de constitution mal définie.

3°) L'alcalinisation engendre un premier ion basique bien défini, au delà duquel apparaît une série d'ions basiques de condensation croissante, et suivant un processus continu.

Ces agrégats, sortes de hauts polymères minéraux, coexistent, et leur degré de condensation est si élevé qu'ils donnent souvent naissance à de fausses solutions, de nature semi-colloïdale.

Exemples : a) Nitrate d'aluminium.

Formation d'un premier ion basique bien défini, bicondensé, suivant le schéma :



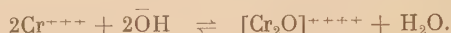
Cet ion est très stable, et ne se dissocie qu'à forte dilution ($c < 1.10^{-5}$ M) en ions monomères AlOH⁺⁺,



(*) Si la variation du pH avec la dilution est, en valeur relative, identique pour le nitrate et le perchlorate, en valeur absolue, les pH du perchlorate sont inférieurs de 0,3 unité environ, à ceux du nitrate. Nous pensons que cette différence provient de l'activité du milieu qui a légèrement varié, et surtout de l'apparition de potentiels de jonction liquide dans la chaîne des électrodes. En effet, pour le nitrate, nous avons interposé un siphon-relai à NO₃K 2 N (nécessaire à l'élimination de la diffusion des ions Cl⁻ de l'électrode au calomel) entre la solution et l'électrode au calomel, alors que pour le perchlorate, deux siphon-relais furent utilisés : un premier à ClNa 3 M et un second ClO₄Na 3 M.

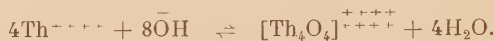
b) Nitrate et perchlorate de chrome.

Même processus que le précédent, mais les équilibres ioniques sont beaucoup plus lents :



c) Nitrate et perchlorate de thorium.

Apparition d'un premier ion basique tétracondensé



Par alcalinisation plus poussée cet ion est suivi, comme dans les deux autres cas, d'un mélange d'ions mal définis, de condensation élevée et progressive.

4°) Cas des cations n'existant que sous la forme d'ions basiques. Le cation simple n'existe pas, même pour des acidités très élevées.

Exemples : Cations au caractère métalloïdique très affirmé : antimoine-arsenic.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) BARUN CHANDRA HALDAR, *J. Indian. Chem. Soc.*, 1946, **23**, 147.
- (2) BARUN CHANDRA HALDAR, GUMPRASED, CHOUDHURY, *Univ. coll. sci. technol.*, Calcutta 1948.
- (3) BERTON, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, **14**, 289.
- (4) BEZIER, *Ann. Chim.*, 1945, **20**, 261.
- (5) BINDER, *Ann. Chim.*, 1936, **5**, 337.
- (6) BJERRUM, *Z. Phys. Chem.*, 1940, **73**, 724.
- (7) BJERRUM et FAURHOLT, *Z. Phys. Chem.*, 1927, **130**, 584.
- (8) BRITTON, *J. Chem. Soc.*, 1925, **125**, 2142.
- (9) BRITTON, *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 2110.
- (10) BRITTON, *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 2148.
- (11) BRITTON, *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 2120.
- (12) BYE (J.), *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 205.
- (13) BYE (J.), *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 198.
- (14) BYE (J.), *Thèse*, Paris, 1945.
- (15) BYE (J.), *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 360.
- (16) BYE (J.), *Ann. Chim.*, 1945, **20**, 463.
- (17) CARPENI et SOUCHAY, *J. Chim. Phys.*, 1945, **42**.
- (18) CARRIERE et GUITER, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 267.
- (19) CHAMPETIER (G.), *C. R.*, 1932, **194**, 93.
- (20) CHAUVENET et TONNET, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 701.
- (21) CHAUVENET et SOUTEYRAND FRANK, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 1128.
- (22) CORNICK et REAS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1171.
- (23) CRANSTON et BROWN, *J. Roy. Techn. Coll. Glasgow*, 1937, **4**, 54.
- (24) DARMOIS (E.), *Activité des solutions électrolytiques*, Herman, 1943.
- (25) DE MENDE, *C. R.*, 1948, **226**, 916.
- (26) DENHAM et MARRIS, *Trans. Faraday Soc.*, 1928, **24**, 515.
- (27) DESCHAMPS (P.), *Thèse*, Paris, 1948; GELOSO et DESCHAMPS, *Anal. Chim. Acta*, 1952, **7**, 1 et 7, 2.
- (28) DESCHAMPS (P.) et CHARRETTON (B.), *C. R.*, 1950, **231**, 1228.
- (29) DOUCET, *Thèse*, Paris 1942.
- (30) EYSSABY et SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 599.
- (31) FAUCHERRE (J.), *C. R.*, 1948, **227**, 847.
- (32) FAUCHERRE (J.) et SCHAAL (R.), *C. R.*, 1947, **225**, 118.
- (33) FAUCHERRE (J.), *C. R.*, 1949, **228**, 2024.
- (34) FAUCHERRE (J.) et SOUCHAY (P.), *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 722.
- (35) FAUCHERRE (J.), *C. R.*, 1948, **227**, 1367.
- (36) FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta*, 1945, **28**, 1451.
- (37) FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta*, 1949, **32**, 1639.
- (38) FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta*, 1950, **33**, 22.
- (39) FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta*, 1953, **36**, 427.
- (40) FICHTER et JENNY, *Helv. Chim. Acta*, 1923, **6**, 225.
- (41) FLATT et HESS, *Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1506.
- (42) FLATT et HESS, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1560.
- (43) GELOSO et DESCHAMPS, *C. R.*, 1947, **225**, 742.
- (44) GELOSO et DESCHAMPS, *C. R.*, 1947, **224**, 1163.
- (45) GELOSO et FAUCHERRE, *C. R.*, 1948, **227**, 1243.
- (46) GELOSO et FAUCHERRE, *C. R.*, 1948, **227**, 202.
- (47) GELOSO et FAUCHERRE, *C. R.*, 1948, **227**, 430.
- (48) GRÄNER et SILLEN, *Acta Chim. Scand.*, 1947, **1**, 631.
- (49) GRILLOT (E.), *Thèse*, Paris, 1943.
- (50) GUITER, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 269.
- (51) GUITER, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 64.
- (52) GUITER, *C. R.*, 1948, **226**, 1092.
- (53) HAYEK, *Z. Anorg. Chem.*, 1932, **207**, 41.
- (54) HAYEK, *Monatsch. Chem.*, 1934, **65**, 585.
- (55) HAYEK, *Radex Rundschau* (Autriche), 1949, **2**, 55.
- (56) HESS, *Thèse*, Paris, 1935.
- (57) HEUBEL, *Thèse*, Paris, 1949.
- (58) HEUBEL, *C. R.*, 1945, **220**, 280.
- (59) HOLMQUIST, *Svensk. Kem. Tid.*, 1936, **48**, 106.
- (60) JANDER et JAHR, *Koll. Beih.*, 1934, **41**, 297.
- (61) JANDER et JAHR, *Koll. Beih.*, 1936, **43**, 295.
- (62) JANDER et MOHR, *Z. Phys. Chem.*, 1941, **189**, 335.
- (63) JANDER et WINKEL, *Z. Anorg. Chem.*, 1931, **200**, 257.
- (64) JANDER et SCHEELE, *Z. Anorg. Chem.*, 1932, **206**, 241.
- (65) JEFFERY, *Trans. Farad. Soc.*, 1924, **20**, 392.
- (66) JOLIBOIS et BOSSUET, *C. R.*, 1922, **174**, 1625.
- (67) KOLTHOFF et KAMEDA, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 837.
- (68) KOLTHOFF et LINGANE, « *Polarography* » *Interse. Publ. Inc.*, New-York, 1946.
- (69) KUNTZEL, RIESS et KÖNIGFELD, *Collegium*, 1935, 270.
- (70) LACROIX, *Ann. Chim.*, 1944, **4**, 5.
- (71) LACROIX, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 408.
- (72) LEPEINTRE, *C. R.*, 1946, **223**, 1004.
- (73) LINGANE, *Anal. Chemistry*, 1947, **19**, 810.
- (74) LINGANE, *Chem. Review.*, 1944, **29**, 1.
- (75) LOTTERMOSER et SCHMIED, *Koll. Beih.*, 1936, **45**, 211.
- (76) MACHEBOEUF, REBEYROTTE et BRUNERIE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1950, **33**, 1545.
- (77) MANZONI et ANSIDEI, *Boll. Sc. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 1940, 116.
- (78) MARIGNAC, *Mem. Soc. Phys.*, Genève, 1855, **14**, 260.
- (79) MARROY, *J. Res. Bur. Stand.*, 1944, **33**, 287.
- (80) MULLER, *Thèse*, Paris, 1937.
- (81) NÄSANEN, *Ann. Acad. Sc. Fennicæ* (Helsinki), nov. 1944.
- (82) NICOL, *C. R.*, 1948, **226**, 253.
- (83) PEDERSEN (K. J.), *D. Kgl. Danske. Vid.*, 1945, **22**, 10.
- (84) PICKERING, *J. Chem. Soc.*, 1907, **91**, 1986.
- (85) POPOFF, RIDDICK, WIRTH et DOUGH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1195.
- (86) PORTAL, *Thèse*, Montpellier, 1949.
- (87) PRYTZ et NAGEL, *Z. Anorg. Chem.*, 1936, **65**, 227.
- (88) PUCHE et JOSIEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, 755.
- (89) PUCHE, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, 955.
- (90) QUINTIN, *J. Chim. Phys.*, 1947, **44**, 281.
- (91) RAMMELSBURG, *Handb. Kryst. Phys. Chem.*, 1881, **1**, 318.
- (92) REIFF et MULLER, *Z. Anorg. Chem.*, 1936, **229**, 285.
- (93) RIESS et BARTH, *Colleg.*, 1935, 62.
- (94) RIGHELATTO et DAVIES, *Trans. Farad. Soc.*, 1930, **26**, 592.
- (95) SCHLOW, *Z. Anorg. Chem.*, 1924, **133**, 55.
- (96) SIDWICK et LEWIS, *J. Chem. Soc.*, 1926, **128**, 1287.
- (97) SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 360.
- (98) SOUCHAY (P.), *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 1944.
- (99) SOUCHAY (P.), *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 143.
- (100) SOUCHAY (P.) et PESCHANSKI, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 439.
- (101) SOUCHAY (P.), *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 122.
- (102) SOUCHAY (P.) et FAUCHERRE (J.), *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 356.
- (103) SOUCHAY (P.) et FAUCHERRE (J.), *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 529.
- (104) SOUCHAY (P.) et FAUCHERRE (J.), *Anal. Chim. Acta*, 1949, **3**, 252.
- (105) SOUCHAY (P.), *Ann. Chim.*, 1943, **18**, 61.
- (106) SOUCHAY (P.) et CARPENI, *Bull. Soc. Chim.*, 1946, 160.
- (107) SOUCHAY (P.) et TEYSSÉDRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 938.
- (108) SOUCHAY (P.), *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 97.
- (109) STÄCKELBERG, *Z. Electrochem.*, 1939, **45**, 466.
- (110) STÄCKELBERG, *Colleg.*, 1927, 86.
- (111) STÄCKELBERG, *Colleg.*, 1927, 86.
- (112) SUTTON, *Natl. Res. Council. Can. At. Energy. Proj. Div. Res.*, 1947, 325.
- (113) SWIFT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 371.
- (114) TEYSSÉDRE et SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 945.
- (115) TREADWELL et ZÜRCHER, *Helv. Chim. Acta*, 1932, **15**, 980.
- (116) TREADWELL et LIEN, *Helv. Chim. Acta*, 1931, **14**, 473.
- (117) TRIDOT, *Thèse*, Paris, 1950.
- (118) VERDIER, *Les principes et les applications de la méthode polarographique d'électroanalyse*, Herman, 1943.
- (119) WEINLAND, *Z. Anorg. Chem.*, 1921, **34**, 354.
- (120) WEINLAND et STROH, *Ber.*, 1922, **55**, 2706 et 2219.
- (121) WILLARD et KASSNER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 2391.
- (122) FAUCHERRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 448.

FORMULAIRE ---

- [1] $k_i = \frac{1}{cd} \log \frac{i_o}{i}$
- [2] $k_l = k_c x + k_s (1 - x)$
- [5] $\frac{\partial \text{pH}}{\partial \log V} = \frac{n - n'}{P}$
- [6] $\frac{\partial \text{pH}}{\partial \log c} = \frac{1}{c} \frac{\partial N}{\partial x}$
- [7] $\frac{N_x - N_o}{c} = \int_o^x \frac{\partial \text{pH}}{\partial \log c} \partial x$
- [8] $\frac{\partial \text{pH}}{\partial \log c} = \frac{1}{c} \frac{\partial (N + [\dot{\text{H}}])}{\partial x}$
- [11] $\frac{\partial \text{pH}}{\partial \log (c - [\dot{\text{H}}])} = - \frac{n'}{q + 1}$
- [13] $\frac{\partial \text{pH}}{\partial \log V} = \frac{n'}{q + 1}$
- [15] $\frac{\partial \log s}{\partial \log (y + s)} = -n.$
- [22] $[\dot{\text{H}}] = n K_1 \frac{c^n}{[\dot{\text{H}}]^n} + K_2 \frac{c}{[\dot{\text{H}}]}$

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.		Pages.		Pages.
I. — Généralités sur les sels basiques.		9	V. — Etude de l'hydrolyse du nitrate. Détermination des zones de stabilité et des constantes d'équilibre des ions basiques condensés. Contrôle théorique des résultats obtenus.	27
II. — But des travaux entrepris.		11		
CHAPITRE I. — Méthodes utilisées.			VI. — Etude du deuxième perchlorate basique: (ClO_4) ₂ Pb ₃ (OH) ₄ (sel 2/1).	28
I. — Cryoscopie.		12	VII. — Conclusion.	33
A) Principe et conventions d'écriture.				
B) Avantages et inconvénients de la méthode.			CHAPITRE III.	
C) Technique.			I. — Le bismuth.	34
II. — Spectrophotométrie.		13	A) Premier perchlorate basique: ClO_4BiO (sel 2/1).	
III. — Potentiométrie.		14	B) Deuxième perchlorate basique: $\text{ClO}_4\text{Bi}_2(\text{OH})_5$ (sel 5/1).	
A) Mesures de pH en fonction de la dilution dans la région tamponnée d'une courbe de titrage. Relation de J. BYE.		14	C) Discussion sur l'existence des ions simples: Bi^{+++} , Sb^{+++} et As^{+++} .	
B) Généralisation de la relation de BYE au cas de plusieurs systèmes simultanés. Relations de P. SOUCHAY.		16	II. — L'uranyle.	38
C) Technique.		17	A) Variation du pH en fonction de la dilution dans la région tamponnée de la courbe de titrage du nitrate et du perchlorate.	
D) Généralisation de la relation de BYE au cas des ions métalliques.		17	B) Variation du pH en fonction de la dilution du nitrate pur. Recoupement des résultats.	
E) Généralisation de la relation de BYE aux régions proches du point d'équivalence.		18	C) Électrophorèse sur papier.	
IV. — Polarographie. Mesures de solubilités.		19	III. — Le glucinium.	41
CHAPITRE II. — Le plomb.				
I. — Titrage potentiométrique en milieu homogène: Perchlorates basiques.		20	CHAPITRE IV.	
II. — Titrage potentiométrique en milieu hétérogène: nitrates basiques.		21	I. — L'argent.	42
III. — Étude du premier perchlorate basique soluble: ClO_4PbOH (sel 1/1).		23	II. — L'aluminium.	42
A) Etude spectrophotométrique.		23	A) Variation du pH en fonction de la dilution dans la région tamponnée de la courbe de titrage du nitrate.	
B) Etude cryoscopique.		24	B) Variation du pH en fonction de la dilution du nitrate pur.	
C) Etude potentiométrique.		25	III. — Le chrome.	45
IV. — Sur la solubilité du nitrate basique 1/1: NO_3PbOH . Constitution des ions correspondants.		25	IV. — Le thorium.	46
			RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.	47

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Extension aux électrodes métalliques des mesures de pH en fonction de la dilution.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 13 décembre 1952,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Pour le Recteur de l'Académie de Paris,

*Le Vice-Président
du Conseil de l'Université,*

A. CHATELET
